

Untersuchung der beschleunigten Schwefelvernetzung von Poly(isopren)

- Reaktionsprodukte der Vulkanisation mit Sulfenamiden -

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Anke Mosch

geboren am 23.05.1970 in Hannover

Hannover 2002

Referent: Prof. Dr. M. L. Hallensleben
Korreferent: Prof. Dr. R. H. Schuster
Tag der Promotion: 04.02.2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1998 bis Dezember 2001 am *Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e. V. (DIK)*, Hannover, unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. M. L. Hallensleben, *Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Hannover*, angefertigt.

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden präsentiert:

Efficiency of Sulfenamides in Cross-linking Polydiene Rubbers

R. H. Schuster, A. Rienecker, H. Schmidt

"Structure and Reactivity of Cross-Links", Leiden (Niederlande), 19.03.1998

Structure-Property Relationship in Polydiene Networks crosslinked by Sulfenamides

R. H. Schuster, J. Bühring, H. Schmidt, A. Mosch, H. J. Weidenhaupt, T. Kleiner
ACS Spring Meeting, Chicago (USA), 13.-16.04.1999

Beziehung zwischen Netzwerkparametern und physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate bei der beschleunigten Schwefelvulkanisation

A. Mosch, J. Kieseckamp, H. Schmidt, R. H. Schuster, M. L. Hallensleben
DKG Merseburg, 06.1999

Analyse von reaktiven Elastomerinhaltsstoffen mittels HPLC und HPLC-MS-Kopplung

A. Mosch, U. Giese

FBS "Moderne Analysenmethoden", 04.-05.05.2000

Die HPLC-MS-Kopplung in der Polymer- und Elastomeranalytik

U. Giese, A. Mosch, S. Fichtner

FBS "Innovative Elastomercharakterisierung", 19.-20.06.2001

Herrn Prof. Dr. M. L. Hallensleben danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, seine Diskussionsbereitschaft und die Anregungen während der Durchführung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. R. H. Schuster danke ich für die Anvertrauung des Projekts, die hilfreichen Diskussionen und seine Unterstützung.

Herrn Dr. U. Giese gilt Dank für die Hilfe bei analytischen Problemen. Herrn F. Boller danke ich für die unendliche Geduld bei der Beantwortung ungezählter computertechnischer Fragen. Herrn J. Hamann danke ich für die Herstellung der Polymermischungen.

Allen Kollegen, besonders dem "2. Stock", des DIK danke ich für die stete Hilfsbereitschaft und die nette Zusammenarbeit.

Meinem Mann Holger und meinen Eltern möchte ich ganz besonders für die große Unterstützung danken, die entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Der BAYER AG danke ich für die Finanzierung des Projektes und damit dieser Arbeit.

Meinem Onkel Herrn P. Rogge und den Mitarbeitern der Fa. Diaprint KG danke ich für den Druck dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Mosch, Anke

Untersuchung der beschleunigten Schwefelvernetzung von Poly(isopren) – Reaktionsprodukte der Vulkanisation mit Sulfenamiden –

Bei der beschleunigten Schwefelvernetzung entstehen unterschiedliche schwefelhaltige Strukturen. Dabei sind die Netzknoten, die entsprechend der Anzahl der enthaltenen Schwefelatome in mono-, di- und polysulfidische Schwefelbrücken unterteilt werden, die Hauptprodukte. Der Mechanismus dieser Vernetzungsreaktionen ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Ein direkter analytischer Zugang zum Netzwerk ist wegen dessen Unlöslichkeit nicht möglich. Die Analyse der Vulkanisatextrakte gibt Aufschluß über die löslichen Reaktionsprodukte des eingesetzten Vernetzungssystems und erlaubt auf diese Weise Rückschlüsse auf die Vernetzungsreaktionen.

In dieser Arbeit wurden mit der Technik der HPLC-MS-Kopplung, einer für die Analyse von Vulkanisatextrakten neuen Methode, bisher nicht eindeutig identifizierte Reaktionsprodukte des Vernetzungssystems nachgewiesen. Des weiteren wurden der eingesetzte Schwefel und Beschleuniger, sowie deren lösliche Produkte mittels HPLC-UV über den zeitlichen Verlauf der Vulkanisation quantifiziert.

Neben der Untersuchung der Netzknotenstruktur der Vulkanisate mit Hilfe der Thiol-Amin-Methode wurde das bei der Vernetzung entstehende Zinksulfid quantifiziert.

Schlagworte: Vernetzungsreaktion, Sulfenamide, Zinksulfid

Abstract

Mosch, Anke

Analysis of the accelerated sulfur crosslinking reaction of Poly(isoprene) – Reaction products of the Vulcanization with Sulfenamides –

The accelerated sulfur vulcanization produces different sulfur containing network structures. The mono-, di- and polysulfidic crosslinks are the main products. The mechanism of this crosslinking reaction is not fully elucidated till today. Direct analysis of the network is not possible due to its unsolubility. The analysis of extracts of vulcanizates can give information about the soluble reaction products of the used vulcanization system and about the crosslinking reactions.

In this thesis the HPLC-MS-Method was used, a new technique for the analysis of vulcanizate extracts, to identify definitely some reaction products of the crosslinking system. Moreover, the sulfur, accelerator and their soluble products were quantified with the HPLC-UV over the reaction time of the vulcanization.

In addition to the analysis of the crosslink structure with the thiole-amine probe technique, the zincsulfide formed in the crosslinking reaction was quantified.

Keywords: crosslinking reaction, sulfenamides, zincsulfide

INHALT

1	EINLEITUNG	1
2	ZIELSETZUNG	3
3	DIE BESCHLEUNIGTE SCHWEFELVERNETZUNG VON NATURKAUTSCHUK	5
3.1	Historischer Überblick	5
3.2	Vulkanisation und Netzwerk.....	6
3.3	Mechanismus der beschleunigten Schwefelvernetzung	11
3.3.1	Einleitung	11
3.3.2	Bildung der Netzknotenvorstufen	13
3.3.3	Bildung des Schwefelnetzwerks	20
3.3.4	Netzwerkalterung	26
4	UNTERSUCHUNGSMETHODEN	31
4.1	Analysenschema	31
4.2	Extraktanalytik	32
4.2.1	Hochdruckflüssigchromatographie-Massenspektrometrie	32
4.3	Netzwerkcharakterisierung	34
4.3.1	Bestimmung der Netzbogendichte.....	34
4.3.2	Bestimmung der Netzknotenstruktur.....	40
4.3.3	Untersuchung auf Zinksulfid	45
5	ANALYSE DER EXTRAKTE	46
5.1	Schema der Extraktanalyse	46
5.2	Methodenentwicklung der HPLC-MS-Analyse	47
5.3	HPLC-MS-Analyse der CBS-Vulkanisatextrakte	55
5.4	GC-MS-Analyse der CBS-Vulkanisatextrakte	74
5.5	Quantitative Analyse der Extrakte	76
5.5.1	Bestimmung der Extraktionsraten	76
5.5.2	CBS-Vulkanisate	77
5.5.3	DCBS-Vulkanisate	84
5.5.4	Vergleich CBS - DCBS	89
6	ANALYSE DER NETZWERKE	92
6.1	Netzknotenstrukturanalyse	92

6.1.1	Thiol-Amin-Methode.....	92
6.1.2	Triphenylphosphin-Abbau	97
6.2	Entstehung von Zinksulfid	98
6.2.1	Methodenüberprüfung	98
6.2.2	CBS-Vulkanisate	98
7	ZUSAMMENFASSUNG	103
8	EXPERIMENTELLER TEIL	104
8.1	Verwendete Chemikalien	104
8.1.1	Lösungsmittel	104
8.1.2	Reagenzien.....	104
8.2	Netzwerksynthese	104
8.3	Untersuchungsmethoden	105
9	LITERATUR	109
	MOLEKÜLVERZEICHNIS	117
	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	118
	ANHANG	120

1 Einleitung

Naturkautschuk (chem. *cis*-1,4-Poly(isopren)) wurde bereits von den Azteken vor 3500 Jahren genutzt. Durch Einritzen der Rinde der Baumart *Hevea brasiliensis* (*caa-o-cho* – tränendes Holz) gewinnt man die Latexmilch, die die Ureinwohner mit dem Saft der Mondwinde mischten und so bereits elastische Bänder und Bälle daraus herstellten /1/. Diese Vernetzung des plastischen Kautschuks zum elastischen Werkstoff bildet die Grundlage für die heutige breite Anwendungspalette vom Automobilbereich (Reifen /2/, Dichtprofile /3/, Schwingungselemente) über die Industrie (Förderbänder /4/, Riemenantriebe /5/, Isolationsschläuche /6/) bis hin zur Kleidung (Schuhsohlen /7/ und gummierte Stoffe /8/).

Die chemische Struktur der Polymere, deren Wechselwirkungen zum verstärkend wirkenden Füllstoff und insbesondere die Art des Netzwerks bestimmen die physikalischen Eigenschaften des elastomeren Werkstoffs. Durch die Vernetzung werden die Polymerketten zu einem einzigen "Riesenmolekül" miteinander verknüpft. Neben der heutzutage hauptsächlich angewendeten beschleunigten Schwefelvernetzung gibt es außerdem die Möglichkeit der unbeschleunigten Schwefelvernetzung sowie der Peroxid- und Strahlenvernetzung.

Bei der beschleunigten Schwefelvernetzung entstehen unterschiedliche schwefelhaltige Strukturen (s. Abbildung 1). Neben den Netzknoten, die entsprechend der Anzahl der enthaltenen Schwefelatome in mono-, di- und polysulfidische Schwefelbrücken unterteilt werden, gibt es verschiedene andere Produkte.

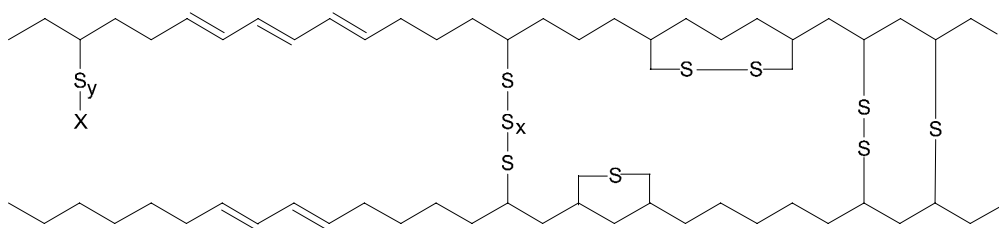


Abbildung 1: Schematische Darstellung schwefelhaltiger Netzknoten /9/.

Als weitere schwefelhaltige Komponenten sind die sogenannten "pendent groups" (über eine Schwefelkette am Polymerrückgrad hängende Beschleunigerreste) und cyclische Modifikationen der Polymerhauptkette aufzuführen. Des weiteren kann es durch Umlagerungsreaktionen auch zu konjugierten Doppelbindungen kommen.

Die Art des Netzwerks hängt von der Anzahl und der Struktur der Netzknoten ab. Abbildung 2 zeigt die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der Netzbogendichte. Der Grad der Vernetzung des Elastomers ist normalerweise ein Kompromiß zwischen den für die wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Vulkanisats entsprechenden Vernetzungsdichten. So liegt z. B. die Verbesserung des Druckverformungsrestes mit zunehmender Netzbogendichte bereits jenseits des Maximums der Reiß- und Zähigkeitseigenschaften. Für bestimmte Eigenschaften ist neben der Netzbogendichte auch die Netzknotenstruktur von entscheidender Bedeutung /10/.

Monosulfidische Netzknoten haben eine bessere thermische Stabilität und einen geringeren Druckverformungsrest als di- und polysulfidische Netzknoten /11/. Letztere wiederum sind chemisch reaktiver und können durch Austauschreaktionen, welche Netzknotenspaltung und –neuknüpfung erlauben, Dehnungs- und Quellungsbelastungen besser standhalten /12, 13/.

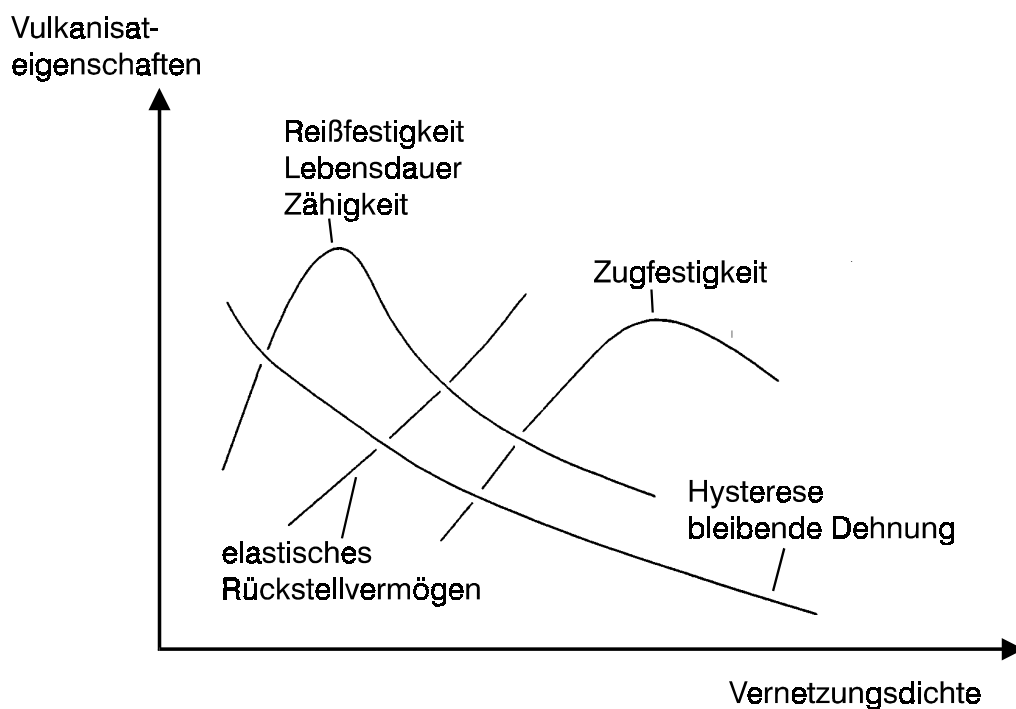


Abbildung 2: Abhängigkeit der Vulkanisateigenschaften von der Vernetzungsdichte, nach Coran /14/.

Die Nomenklatur der in dieser Arbeit genannten Substanzen ist zum besseren Verständnis den allgemein üblichen Bezeichnungen angepaßt. Die systematischen Namen und die Strukturformeln aller numerierten Substanzen x befinden sich im Molekülverzeichnis (s. S. 117).

2 Zielsetzung

Während der Vulkanisation bilden der eingesetzte Schwefel und der Beschleuniger sehr unterschiedliche Strukturen. Neben den gewünschten schwefelhaltigen Netzknoten entstehen auch "pendent groups", Hauptkettenmodifikationen und Zinksulfid. Trotz der Vielzahl an Forschungsarbeiten, die zu diesem Themenkomplex in der Vergangenheit bearbeitet wurden und auch heute noch bearbeitet werden, ist der Mechanismus der beschleunigten Schwefelvulkanisation noch nicht vollständig aufgeklärt. Da die Vernetzung von Kautschuk mit Schwefel große Industrierelevanz besitzt, besteht weiterhin großes Interesse am Verständnis und der weiteren Erforschung der beschleunigten Schwefelvulkanisation.

Diese Arbeit soll einen Beitrag zum weiteren Verständnis der beschleunigten Vernetzungsreaktion von Naturkautschuk leisten. Aus der Vielzahl der organischen Substanzen, die eine beschleunigende Wirkung auf die Vulkanisation zeigen, werden dabei die Sulfenamide N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1** (CBS) und N,N-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **6** (DCBS) (s. Abbildung 3) betrachtet.

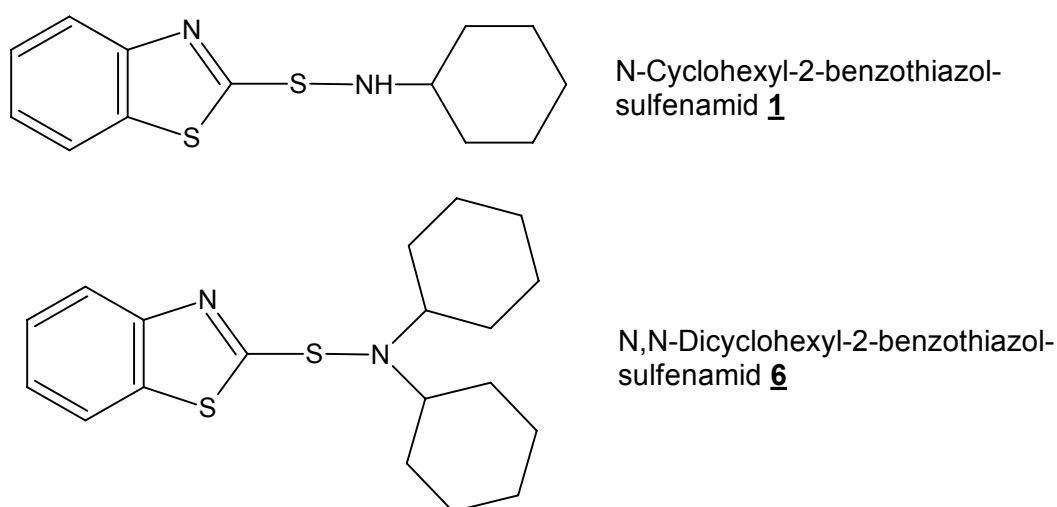


Abbildung 3: Strukturformeln der Beschleuniger N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1** (CBS) und N,N-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **6** (DCBS).

Ein direkter analytischer Zugang zum Netzwerk ist wegen dessen Unlöslichkeit nicht möglich. Die Analytik der Vulkanisatextrakte gibt Aufschluß über die löslichen Reaktionsprodukte des eingesetzten Vernetzungssystems und erlaubt auf diese Weise Rückschlüsse auf die Vernetzungsreaktion. Auf Basis der

Arbeiten von *Sullivan et al.* /15/ soll die Quantifizierung der bereits bekannten Extraktinhaltsstoffe mittels HPLC weiterentwickelt werden. Im weiteren sollen mit der Kopplung aus HPLC und Massenspektrometrie, einer bislang für die Analytik von Vulkanisatextrakten nicht genutzten Methode, bisher nicht eindeutig identifizierte Reaktionsprodukte des Vernetzungssystems nachgewiesen werden.

Zur Korrelation bekannter physikalischer Eigenschaften der unterschiedlichen Vernetzungssysteme werden die Netzwerkstrukturen der Vulkanisate untersucht. Zum besseren Verständnis der Vernetzungsreaktion gehört auch die Frage, wieviel des eingesetzten Zinkoxids in Zinksulfid umgewandelt wird – also Schwefel irreversibel aus dem System entfernt wird – und zu welchem Zeitpunkt der Vernetzungsreaktion diese Umwandlung beginnt.

3 Die beschleunigte Schwefelvernetzung von Naturkautschuk

3.1 Historischer Überblick

1751 durch *De la Condamine* auch in Europa bekannt gemacht /16/, fand Naturkautschuk am Anfang nur einige wenige Anwendungsmöglichkeiten, z. B. als Regenschutz oder Radiergummi (engl. *rubber*). Erst durch die zufällige Entdeckung der Schwefelvulkanisation von *Charles Goodyear* im Jahr 1839 /17/ bekam dieser Werkstoff industrielle Bedeutung. 1888 erfand *John B. Dunlop* den luftgefüllten Reifen, dessen Produktion heute über 50 % des weltweiten Kautschukverbrauchs ausmacht /18/.

Die ersten Substanzen, die zur Verkürzung der langen und unwirtschaftlichen Vulkanisationszeit Anwendung fanden, waren anorganischer Natur /19/; hauptsächlich Oxide der Metalle Calcium, Magnesium und Blei. Als ersten Vulkanisationsbeschleuniger verwendete *Charles Goodyear* basisches Bleicarbonat /20/. Diese anorganischen Beschleuniger haben heute allerdings keine technische Bedeutung mehr und sind von den organischen Substanzen vollständig verdrängt worden /21/.

Anfang des 20. Jahrhunderts (1906) entdeckte *Oenslager* /22/, daß Anilin als Beschleuniger bei der Schwefelvernetzung wirkt. Zu diesem Zeitpunkt führten auch die Arbeiten von *Hofmann et al.* /23, 24/ bei den Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co zu der Erkenntnis, daß sich synthetische Materialien durch den Zusatz von Piperidin besser vulkanisieren lassen /25, 26/. Diese Arbeiten zu Beginn des 20. Jahrhunderts markieren den Startpunkt der umfangreichen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der beschleunigten Schwefelvernetzung.

Im Jahr 1921 gab es einen erheblichen Fortschritt in der Entwicklung der organischen Beschleuniger. Gleichzeitig und unabhängig voneinander entdeckten *Bedford et al.* /27, 28, 29/ in Amerika und *Bruni et al.* /30, 31/ in Italien, daß 2-Mercaptobenzothiazol 2, seine Homologen, die Disulfide /32, 33/ und die Metallsalze sehr wirksame Beschleuniger sind. Weitere Forschungsarbeiten führten 1932 bei der Bayer AG (zu der Zeit IG Farbenindustrie AG) zu einer neuen Klasse von Beschleunigern, den Sulfenamiden von Mercaptoarylenthiazolen, im besonderen des 2-Mercaptobenzothiazols 2. Sie haben sich als Substanzen mit verzögertem Vulkanisationseinsatz erwiesen und sind heute wohl die am meisten genutzten Beschleuniger /19, 34/. Sie werden z. B. gebildet durch die Einwirkung

von N-Chloramin auf die Natriumsalze der Mercaptoarylenthiazole /35, 36/ oder durch Reaktion eines Mercaptoarylenthiazols mit einem primären oder sekundären aliphatischen bzw. heterocyclischen Amin /37, 38/ (z. B. Diethylamin /39/, Cyclohexylamin 5 /40/, Dicyclohexylamin 7 /41/ oder Morpholin /42/).

Die beschleunigte Schwefelvulkanisation ist seit nahezu einhundert Jahren bekannt. Durch ihre bessere Effizienz und höhere Ausbeute des im Netzwerk gebundenen Schwefel gegenüber der unbeschleunigten Schwefelvulkanisation ist sie heutzutage bei der Vernetzung von ungesättigten Kautschuken mit einigen Ausnahmen die Methode der Wahl.

3.2 Vulkanisation und Netzwerk

Eine normale Rezeptur beinhaltet neben Schwefel und einer organischen Stickstoffverbindung als Beschleuniger noch Aktivatoren, wie Zinkoxid und Stearinsäure, Alterungs- und Ozonschutzmittel sowie verstärkende Füllstoffe (Ruß oder Kieselsäure). Das Verhältnis des Beschleunigers zum Schwefel charakterisiert das Vernetzungssystem. Ein niedriges Verhältnis wird als "conventional vulcanization"- oder CV-System bezeichnet; ein hohes Beschleuniger/Schwefel-Verhältnis "efficient vulcanization"- oder EV-System. Das "semi-efficient vulcanization"- oder semi-EV- bzw. SEV-System liegt zwischen dem "conventional" und "efficient vulcanization"-System (s. Tabelle 1).

Tabelle 1: Molare Beschleuniger/Schwefel-Verhältnisse der unterschiedlichen Sulfenamid-Vulkanisationssysteme (nach /43/).

	mola- res Beschleuniger/Schwefel- Verhältnis
CV (conventional vulcanization)	< 0,04
SEV (semi-efficient vulcanization)	0,06 – 0,25
EV (efficient vulcanization)	0,3 <

Der Verlauf der Vulkanisation kann in drei Abschnitte unterteilt werden, wie die Rheometerkurve in Abbildung 4 zeigt: Inkubationsphase (I), Netzknotenbildung (II) und Übervulkanisation (III) mit "marching Modulus" (a), Plateau (b) oder Reversion (c).

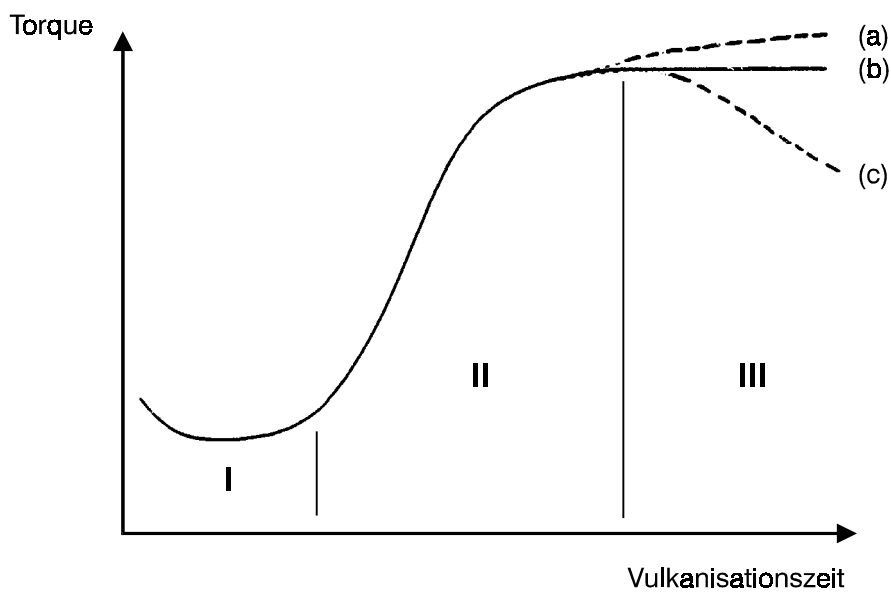


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Rheometerkurve.

Bei der Vulkanisation wird der plastische Kautschuk in einen elastischen Werkstoff überführt. Dabei entsteht, wie in Abbildung 5 dargestellt, eine Vielzahl chemischer und physikalischer Netzwerkstrukturen.

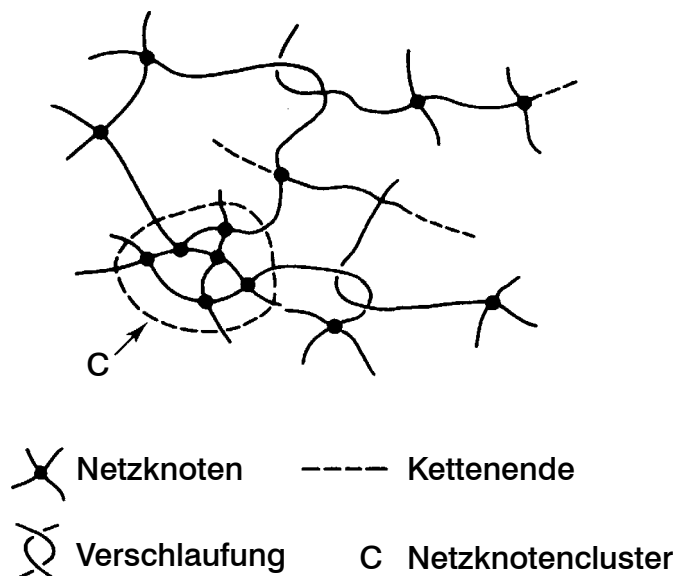


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Netzwerkstrukturen in einem Elastomer /44/.

Die wichtigste Struktureinheit ist der Netznoten. Durch die Netznoten wird die Beweglichkeit der als statistische Knäuel vorliegenden Polymerketten einge-

schränkt und im Netzwerk fixiert. Die zwischen den Netzknoten entstehenden Netzbögen sind die elastisch wirksamen Strukturen des Netzwerks. Über ihre Dichte sind die Netzbögen der größte Einflußfaktor für das physikalische Eigenschaftsbild des elastomeren Werkstoffs /45/. Neben den Netzknoten entstehen bei der Vulkanisation weitere Netzwerkstrukturen, wie eingefangene Verschlaufungen, Netzknotencluster und freie Kettenenden (vgl. Abbildung 5).

Die Netzknotenstruktur ist dabei abhängig vom Vernetzungssystem und wirkt sich auf die Stabilität der Netzknoten und somit des Netzwerks aus. Bei peroxidisch- oder strahlenvernetzten Polymeren werden die Netzknoten aus Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen und bei der Schwefelvulkanisation aus Schwefelketten (mono-, di- oder polysulfidisch) gebildet. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist aufgrund ihrer höheren Bindungsenergie sehr viel stabiler und weist auch eine höhere thermische Beständigkeit auf als die Schwefel-Kohlenstoff- bzw. die Schwefel-Schwefel-Bindung (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2: Bindungsenergien chemischer Netzknoten in elastomeren Netzwerken /46/.

Bindungstyp	Bindungsenergie / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
C — C	356
C — S (S_1 -Brücken)	285
S — S (S_2 - und S_x -Brücken)	≈ 270

Im Schwefelnetzwerk haben die monosulfidischen Netzknoten eine höhere thermische Stabilität als die di- oder polysulfidischen Netzknoten; die längeren Schwefelketten zeigen jedoch bei Dehnungsbelastungen eine höhere Elastizität /10/.

Die Vernetzungsdichte kann mit verschiedenen Methoden ermittelt werden. Am häufigsten werden jedoch physikalische Meßmethoden angewendet, die die Anzahl der Netzknoten über die Elastizität des Netzwerks bestimmen. Dabei wird eine Gesamtvernetzungsichte v_e bestimmt, die sich additiv aus den chemischen Verknüpfungen $v_{e, \text{chem}}$ und den physikalischen Verschlaufungen $v_{e, \text{phys}}$ zusammensetzt (s. Abbildung 6). Diese Verschlaufungen der Polymerketten werden durch die Vernetzung "eingefangen" und fixiert (engl. *trapped entanglements*).

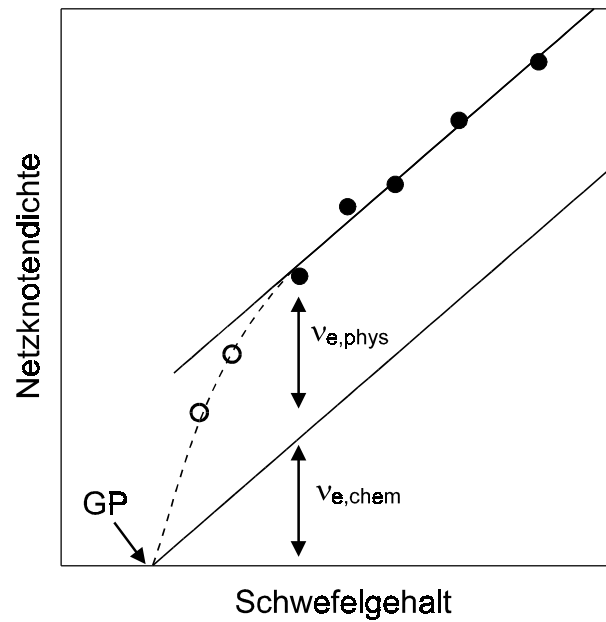


Abbildung 6: Netzknotendichte und Gelpunkt (GP) eines Elastomers in Abhängigkeit der Konzentration des Vernetzungssystems bei konstantem Beschleuniger/Schwefel-Verhältnis, nach /47/.

Bei sehr geringen Vernetzerkonzentrationen führt die Reaktion zur Verknüpfung einzelner Ketten, was zunächst in einer Erhöhung der Langkettenverzweigung resultiert. Erst wenn eine kritische Anzahl von Langkettenverzweigungen pro Molekül erreicht ist, setzt die Bildung des Netzwerks bei einer bestimmten Konzentration des Vernetzungssystems ein (Gelpunkt). Obwohl der Gelpunkt für die werkstoffliche Nutzung der Elastomere keine Bedeutung hat, ist er ein hilfreiches Kriterium bei der Beurteilung der Reaktivität eines Vernetzungssystems und der Kettensegmente wie auch physikalischer Kettenparameter /48/.

Oberhalb des Gelpunktes führt die Erhöhung der Vernetzerkonzentration zu einem sprunghaften Anstieg der Vernetzungsdichte. Dieses ist auf die steigende Anzahl an Kettenverhakungen, die zwischen chemisch erzeugten Vernetzungsstellen eingefangen werden, zurückzuführen (s. Abbildung 6). Im weiteren Verlauf flacht die Kurve ab und mündet in einen linearen Bereich. Dieser Punkt ist für ein System charakteristisch. Hier ist die maximale Anzahl der physikalischen Verhakungen pro Volumeneinheit zwischen kovalenten Vernetzungsstellen eingefangen und entspricht dem maximalen Beitrag des Verhakungsnetzwerks $v_{e,phys}$. Da die physikalischen Verhakungen nicht fixiert sind, sondern während einer langsamen Deformation des Netzwerks abgleiten können, wird das Verhakungsnetzwerk nicht affin zum gesamten Netzwerk deformiert. Demzufolge ist es bei geringen

Deformationen im Gegensatz zum kovalent verknüpften Netzwerk von untergeordneter Bedeutung.

Im linearen Bereich der Kurve (s. Abbildung 6) wird mit jedem chemisch erzeugten Netzknoten die mittlere Netzbogenlänge zwischen den kovalenten Netzknoten proportional zur Vernetzerkonzentration verkürzt. Dabei bleibt die Anzahl der physikalischen Verhakungen pro Volumeneinheit zwischen den chemischen Netzknoten unverändert. Anhand der linearen Beziehung, die ausschließlich der chemischen Vernetzung zugeschrieben wird, besteht die Möglichkeit, die Beiträge der chemischen Vernetzungsdichte $v_{e,chem}$ und der physikalischen Vernetzungsdichte $v_{e,phys}$ bei jeder Vernetzerkonzentration zu trennen. Legt man eine Gerade parallel zum linearen Teil der Funktion durch den Gelpunkt, so teilt man damit die Gesamtvernetzungsdichte v_e in die beiden Anteile. Die Richtigkeit der quantitativen Bestimmung der chemischen Vernetzungsdichte $v_{e,chem}$ hängt wesentlich von der Richtigkeit und Bestimmungsgrenze des Gelpunktes ab.

Des weiteren kann aus der Steigung des linearen Bereichs (s. Abbildung 6) die Vernetzungseffizienz bestimmt werden. Wird sowohl die Vernetzungsdichte v_e als auch die Vernetzerkonzentration in der gleichen Einheit ausgedrückt ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-1}$), so beinhaltet die Steigung des linearen Bereichs die Anzahl der gebildeten Netzknoten pro Vernetzermolekül. Aus der so definierten Vernetzungseffizienz lassen sich Rückschlüsse über die Reaktivität der Kettensegmente, des Vernetzungssystems und sonstiger Rezepturbestandteile ziehen.

Als Netzknotencluster bezeichnet man eine größere Anzahl von Netzknoten in einem kleinen Volumenelement. Die dadurch entstehenden kurzen Netzbögen haben nur eine geringe Elastizität. Die Netzknotencluster werden daher als ein Netzknoten detektiert. Die freien Kettenenden sind nur an einem Ende im Netzwerk fixiert. Sie können allerdings durch Verschlaufung mit anderen Polymerketten einen elastischen Beitrag liefern, wenn sie bei der Deformation des Netzwerks nicht genügend Zeit zum Abgleiten und somit zur Relaxation haben. Bei der Bestimmung der Vernetzungsdichte über Zug-Dehnungs-Messungen muß demnach darauf geachtet werden, daß die Deformationsgeschwindigkeit langsam ist, damit die freien Kettenenden Zeit zur Entschlaufung haben und das Ergebnis nicht verfälschen.

Die Vernetzungsdichte und vielmehr noch die Netzknotenstruktur des Vulkanisats hängen neben den Vulkanisationsparametern Zeit und Temperatur von der Kon-

zentration des Vernetzungssystems und vom Beschleuniger/Schwefel-Verhältnis ab. Dabei unterscheidet man drei Vulkanisationssysteme (vgl. Tabelle 1, S. 6).

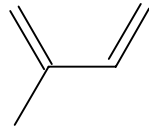
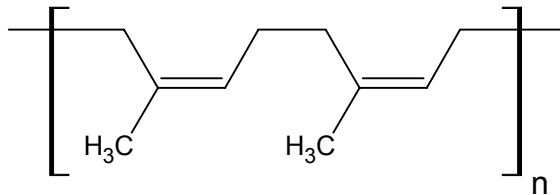
Um die Wirksamkeit des Vulkanisationssystems zu charakterisieren, führten *Moore* und *Trego* einen Parameter *E* (*efficiency parameter*) ein. Dieser ist definiert als Anzahl der Schwefelatome pro chemischem Netzknoten mit physikalischer Wirkung /49/. Die Werte für den *E*-Parameter haben eine große Variationsbreite und können zwischen $E = 2$ und $E = 100$ oder mehr liegen /74/. Die hohen Werte des *E*-Parameters sind charakteristisch für Vulkanisationssysteme mit einem niedrigen Beschleuniger/Schwefel-Verhältnis bzw. für die unbeschleunigte Schwefelvulkanisation. Da es sehr schwer ist, organische Polysulfide mit einer Kettenlänge von mehr als sechs Schwefelatomen zu synthetisieren, ist ein hoher *E*-Parameter ein Indiz für Schwefelmodifikationen, die keine Netzknoten darstellen. Somit kann auf eine sehr komplexe molekulare Netzwerkstruktur geschlossen werden. Ein *E*-Parameter mit einem geringen Wert ist für Vulkanisationssysteme mit einem hohen Beschleuniger/Schwefel-Verhältnis bzw. für Systeme, in dem ein Schwefelspender statt elementarem Schwefel eingesetzt wird (z. B. Tetramethylthiuramdisulfid), charakteristisch. EV-Systeme sind dafür bekannt, daß sie Vulkanisate mit einem hohen monosulfidischen Anteil generieren /50/.

3.3 Mechanismus der beschleunigten Schwefelvernetzung

3.3.1 Einleitung

Abbildung 7 zeigt die Strukturformeln von Poly(isopren) **P10** (Naturkautschuk, NR) und der entsprechenden Modellverbindung 2-Methyl-2-penten **11**, an denen durch unterschiedliche Untersuchungsmethoden Erkenntnisse zur Aufklärung des Mechanismus der beschleunigten Schwefelvulkanisation gewonnen werden konnten.

a)

Isopren **10***cis*-1,4-Poly(isopren) **P10**

b)

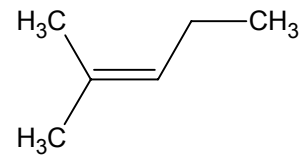
2-Methyl-2-penten **11**

Abbildung 7: Strukturformeln von a) Isopren **10** und *cis*-1,4-Poly(isopren) **P10**
b) 2-Methyl-2-penten **11**.

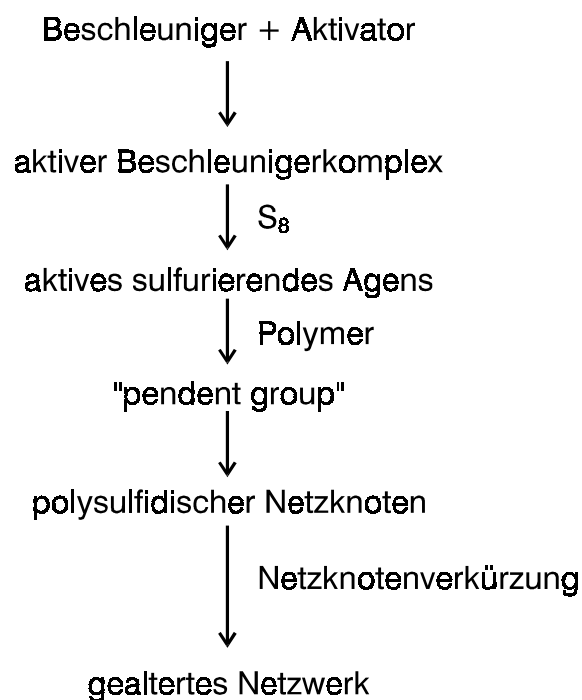


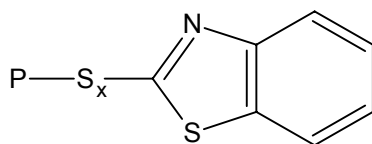
Abbildung 8: Ablaufschema der beschleunigten Schwefelvulkanisation /51/.

In Abbildung 8 ist ein Ablaufschema für die beschleunigte Schwefelvulkanisation gezeigt. Aus dem eingesetzten Beschleuniger und dem Aktivator Zinkoxid bildet sich im ersten Schritt ein aktiver Beschleunigerkomplex, der durch Schwefel-

insertion zum aktiv sulfurierenden Agens wird. Dieses reagiert mit der Polymerkette zur Netzknotenvorstufe, der "*pendent group*". Die Netzknotenvorstufen bilden im weiteren Verlauf der Vernetzungsreaktion polysulfidische Netzknoten, die sich unter Temperatureinfluß durch Netzknotenverkürzung (Netzwerkalterung) zu di- und monosulfidischen Netzknoten umsetzen /51/.

3.3.2 Bildung der Netzknotenvorstufen

Die Existenz der Netzknotenvorstufen (Beschleunigerreste, die über ein oder mehrere Schwefelatome an das Polymerrückgrad angebunden sind, *pendent groups*), konnte in spektroskopischen Untersuchungen nachgewiesen werden (s. Abbildung 9).



P = Polymer

Abbildung 9: Schematische Darstellung einer Netzknotenvorstufe.

Moore und *Watson* haben in Vulkanisaten, deren Vernetzung mit Tetramethylthiuramdisulfid beschleunigt war, an den Kautschuk gebundenen Stickstoff gefunden und konnten zeigen, daß beim weiteren Tempern von untervernetzten Vulkanisaten ein Verlust von Stickstoff und Schwefel auftritt /52/. *Campbell* und *Wise* lösten 2-Mercaptobenzothiazol **2** mit Natriumborhydrid aus dem Vulkanisat und wiesen es mittels UV-Spektrometrie nach /53/. *Moore* und *Trego* /54/ sowie *Skinner* und *Watson* /55/ konnten mit Schwefelanalysen an Vulkanisaten vor und nach der Behandlung mit Triphenylphosphin zeigen, daß eine beträchtliche Menge an Schwefel in den Netzknotenvorstufen gebunden ist. *Parks et al.* /56, 57/, *D. R. Campbell* und *Warner* /58/ und *D. S. Campbell* /59, 60/ gelang der Nachweis von Netzknotenvorstufen über ^3H -, ^{14}C - und ^{35}S -markierte Beschleuniger.

Über die Bildung der Netzknotenvorstufen und die Natur des aktiv sulfurierenden Agens gibt es allerdings keine gesicherten Erkenntnisse. Die Vorstellungen, die von den verschiedenen Forschern zu diesem Thema veröffentlicht wurden, beruhen zum größten Teil auf Ergebnissen aus Untersuchungen an Modellverbindungen. So wird darüber diskutiert, ob das eingesetzte Zinkoxid bzw. die

Zink(II)ionen in einem Zink-Beschleuniger-Komplex **8** (s. Abbildung 10) direkt in die Vernetzungsreaktion involviert sind.

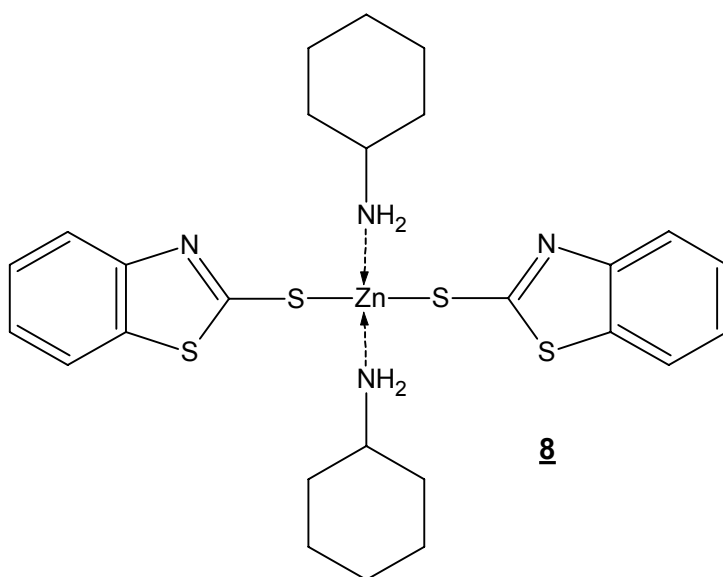


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Zink-Beschleuniger-Komplexes **8**, nach Porter et al. /61/.

Als weitere Möglichkeit bildet der Beschleuniger nur mit dem Schwefel zusammen als sulfurierend wirkendes Molekül ein Dibenzothiazolyl-Polysulfid **9** (s. Abbildung 11). Für eine Variante ohne Beteiligung der Zink(II)ionen spricht die Tatsache, daß auch ohne Zinkoxid in der Mischung eine Vernetzung stattfindet. Die Vernetzungsdichte des Vulkanisats ist jedoch deutlich geringer als bei einer vergleichbaren Mischung, die Zinkoxid enthält /62/. Nach Coran (s. Abbildung 11) bildet sich aus dem eingesetzten Beschleuniger (z. B. N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid – CBS **1**) und bereits entstandenem 2-Mercaptobenzothiazol (MBT) **2** das Disulfid 2,2'-Dibenzothiazylidisulfid (MBTS) **4**. Durch Schwefelinsertion soll ein Dibenzothiazolyl-Polysulfid **9** /53, 63/ entstehen, welches mit der Polymerhauptkette reagiert und eine polysulfidische pendent group bildet.

Untersuchungen an Modellolefinen weisen darauf hin, daß bei der beschleunigten Schwefelvulkanisation fast ausschließlich das allylische Proton angegriffen wird /64/. Ohne Beschleuniger hingegen findet die Substitution größtenteils nicht an der allylischen Position statt /65/.

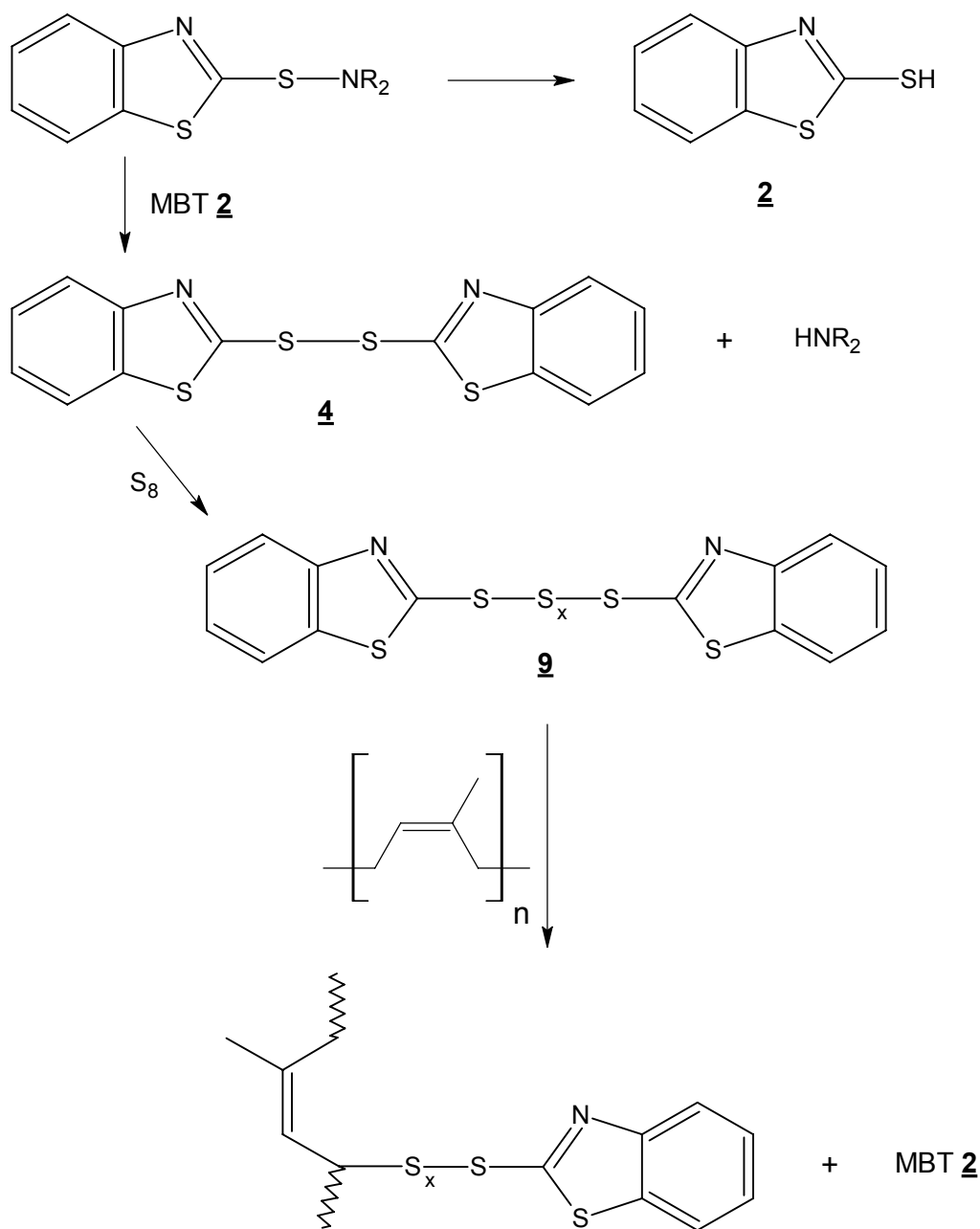


Abbildung 11: Bildung des Dibenzothiazolyl-Polysulfids **9** und einer polysulfidischen pendent group, nach *Coran /14/*.

Ein möglicher Mechanismus für die Reaktion des polysulfidischen Beschleunigerintermediats **9** mit dem allylischen Proton ist in Abbildung 12 dargestellt. Die Reaktion eines sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms mit einem Schwefelatom des Dibenzothiazolyl-Polysulfids **9** unter Abspaltung des allylischen Protons und Bildung von 2-Mercaptobenzothiazol **2** könnte in einem konzertierten Mechanismus stattfinden.

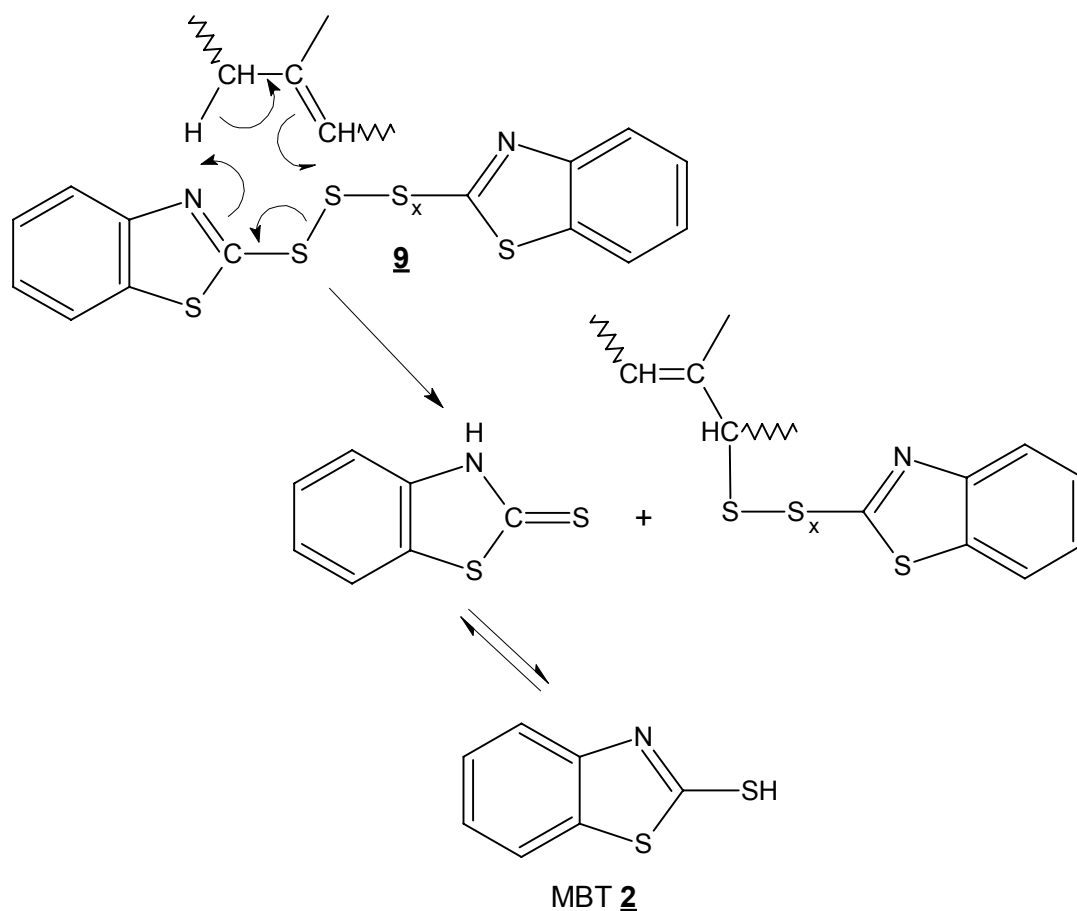


Abbildung 12: Mechanismus der Reaktion des polysulfidischen Beschleunigerintermediats **9** mit einem allylischen Proton der Polymerhauptkette /66/.

Coleman et al. /67, 68, 69/ und *Coran* /70, 71/ vertreten die Meinung, daß Dibenzothiazolyl-Polysulfide **9** in Abwesenheit wie auch in Anwesenheit von Zink(II)-ionen die sulfurierende Spezies bei der Vulkanisation sind. Die Zink(II)-ionen sollen dabei das Disulfid **4** chelatisieren (s. Abbildung 13), das dann reaktiver für die Insertion des Schwefels, d. h. für die Bildung der Dibenzothiazolyl-Polysulfide **9** ist. Die freie Form des Beschleunigers /14/ (Disulfid) ist dagegen langsamer, da sie weniger reaktiv für die Schwefelinsertion ist.

Nach *Porter et al.* /61/ wird den Zink(II)-ionen größere Bedeutung zugemessen. Nach ihrer Auffassung bildet sich in der Inkubationsphase der Vulkanisation ein Komplex aus dem eingesetzten Beschleuniger und den Zink(II)-ionen. Abbildung 10 zeigt die schematische Darstellung des Zink-Beschleuniger-Komplexes **8** für N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1**, der heutzutage von *Krejsa* und *Koenig* als Beschleuniger-Schlüsselsubstanz angesehen wird /72/.

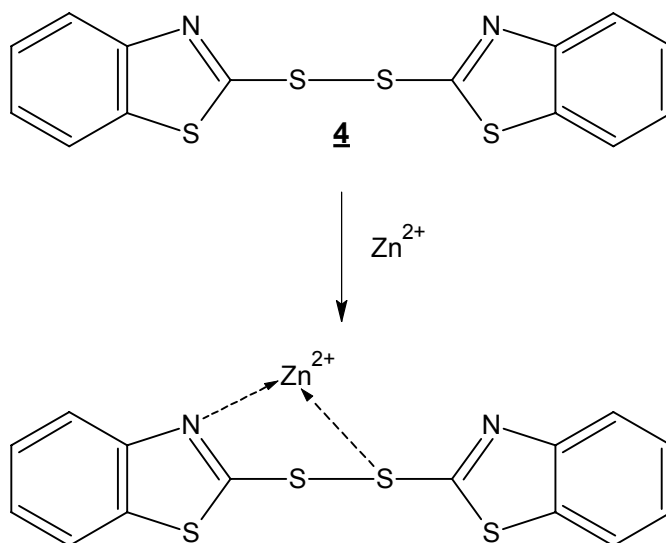


Abbildung 13: Chelatisierte Form des Beschleunigers, nach *Coran* /14/.

Durch nucleophilen Angriff wird der S_8 -Ring geöffnet und in den Zink-Beschleuniger-Komplex **8** insertiert. Das Produkt dieser Schwefelinsertion ist das aktiv sulfurierend wirkende Agens (Abbildung 14).

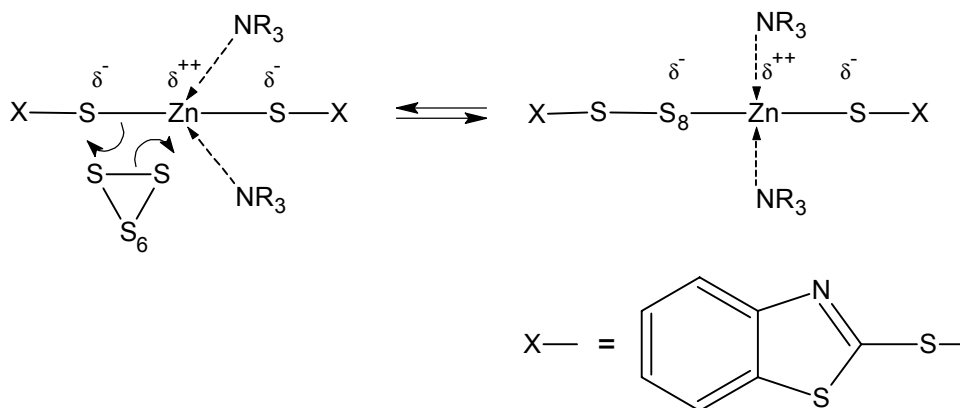


Abbildung 14: Bildung des aktiv sulfurierenden Agens, nach *Bateman et al.* /73/.

Für die Bildung einer polysulfidischen Netzknotenvorstufe aus dem aktivierten Zink-Beschleuniger-Komplex und der Polymerhauptkette wird der in Abbildung 15 dargestellte Mechanismus vorgeschlagen.

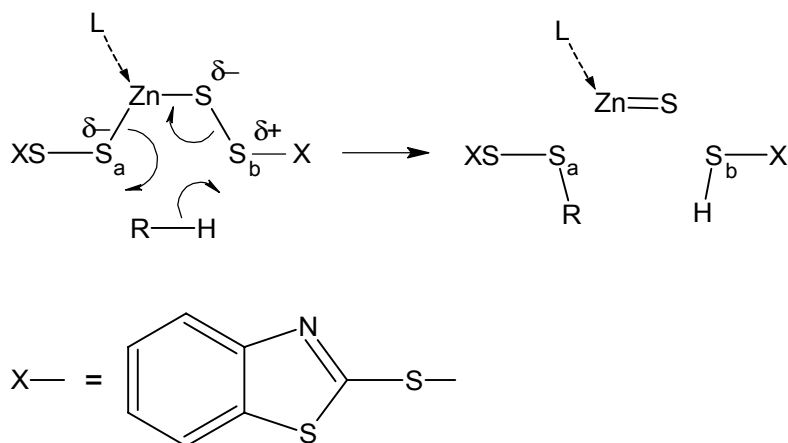


Abbildung 15: Bildung einer Netzknotenvorstufe durch Reaktion des aktiv sulfurierenden Agens mit der Polymerhauptkette /74/.

Die Knüpfung der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung erfolgt über einen nucleophilen Angriff des Perthiolatfragments des aktiven sulfurierenden Agens auf die α -Position des Olefins. Dabei wird direkt die polysulfidische Netzknotenvorstufe gebildet. Gleichzeitig entsteht Zinksulfid, und durch einen Hydridtransfer wird ein polysulfidischer Beschleunigerrest gebildet.

Für die Annahme, daß Zink - falls vorhanden - in die Sulfurierung involviert ist, gibt es viele Anhaltspunkte:

- Zink-Beschleuniger-Komplexe, wie ZMBT₂CHA **8** (s. Abbildung 10), sind effektive Substanzen, um Schwefel aus organischen Polysulfiden zu entfernen und Alkene zu neuen Sulfiden umzusetzen /74/.
- Die Modellverbindung 2-Methyl-2-penten **11** wird bei Raumtemperatur langsam sulfuriert, wenn ZMBT₂CHA **8**/Schwefel oder eine Kombination aus Cyclohexylammonium-benzothiazol-2-thiolat/Schwefel, Zinkoxid und Propionsäure eingesetzt wird. Setzt man das Ammoniumthiolat ohne Zinkoxid und Propionsäure ein, so findet nur eine sehr geringe Sulfurierung statt /74/. Mischungen des Zink-Beschleuniger-Komplexes **8** mit Schwefel und Zinkoxid vulkanisieren *cis*-Polyisopren schnell und effektiv bei einer Temperatur von $T = 140\text{ °C}$ /75/. Es gibt keinen Beweis, daß Dibenzothiazolyl-Polysulfide **9** bei tiefen Temperaturen aus Zink-Beschleuniger-Thiolaten und Schwefel gebildet werden. Wird eine Mischung aus 2-Mercaptobenzothiazol **2**, Schwefel und Zink bei einer Temperatur von $T = 150\text{ °C}$ geheizt, kann die Bildung von Dibenzothiazolyl-Polysulfiden **9** beobachtet werden /76/.

- Zink und Cadmium nehmen im Vergleich zu anderen Metallen bei der Bildung von Beschleuniger-Komplexen eine außergewöhnliche Stellung ein /77/. Magnesium- und Calciumoxid sind schwache Aktivatoren in der Vulkanisation, da sie keine Komplexe mit schwefelhaltigen Liganden bilden. Nickel- und Kupferoxid dagegen bilden starke Bindungen zu schwefelhaltigen Liganden aus, so daß diese Komplexe wenig aktiv in der Sulfurierung sind.
- Wenn die Sulfurierung nur über die einfache Abstraktion eines allylischen Protons durch ein Beschleunigerpersulfenyl-Radikal laufen würde, könnte man nicht die große Variationsbreite an Produkten erwarten, die in der Modellvulkanisation von 2-Methyl-2-penten **11** gefunden wurde /73, 78/.
- In Anwesenheit von Zink verläuft die Sulfurierung ausschließlich über eine Substitutionsreaktion /79, 80, 81/. Wenn Persulfenylradikale an der Reaktion beteiligt wären, müßte auch eine Addition an die Doppelbindung stattfinden und - wie bei der unbeschleunigten Schwefelvulkanisation - Produkte mit vicinaler Substitution entstehen.
- Die Arbeiten von *Manik* und *Banerjee* /82, 83, 84/ zeigten, daß die Vulkani-sationsreaktion durch die Zugabe von Zinkoxid oder Zinkoxid/Stearinsäure entscheidend verändert wird. Sie schlossen aus ihren Ergebnissen, daß der Mechanismus der Schwefelvulkanisation bei Anwesenheit von Zinkoxid vor-wiegend polar ist.

3.3.3 Bildung des Schwefelnetzwerks

Sowohl für die Bildung der Netzknotenvorstufen als auch für die Bildung der Vernetzungstellen ist die Frage, ob es sich hierbei um eine radikalische oder eine polare Reaktion handelt, Gegenstand der aktuellen Diskussion.

Nach *Coran* /85/ verläuft die Vernetzungsreaktion über einen radikalischen Reaktionsmechanismus (s. Abbildung 16) erster Ordnung /86/.

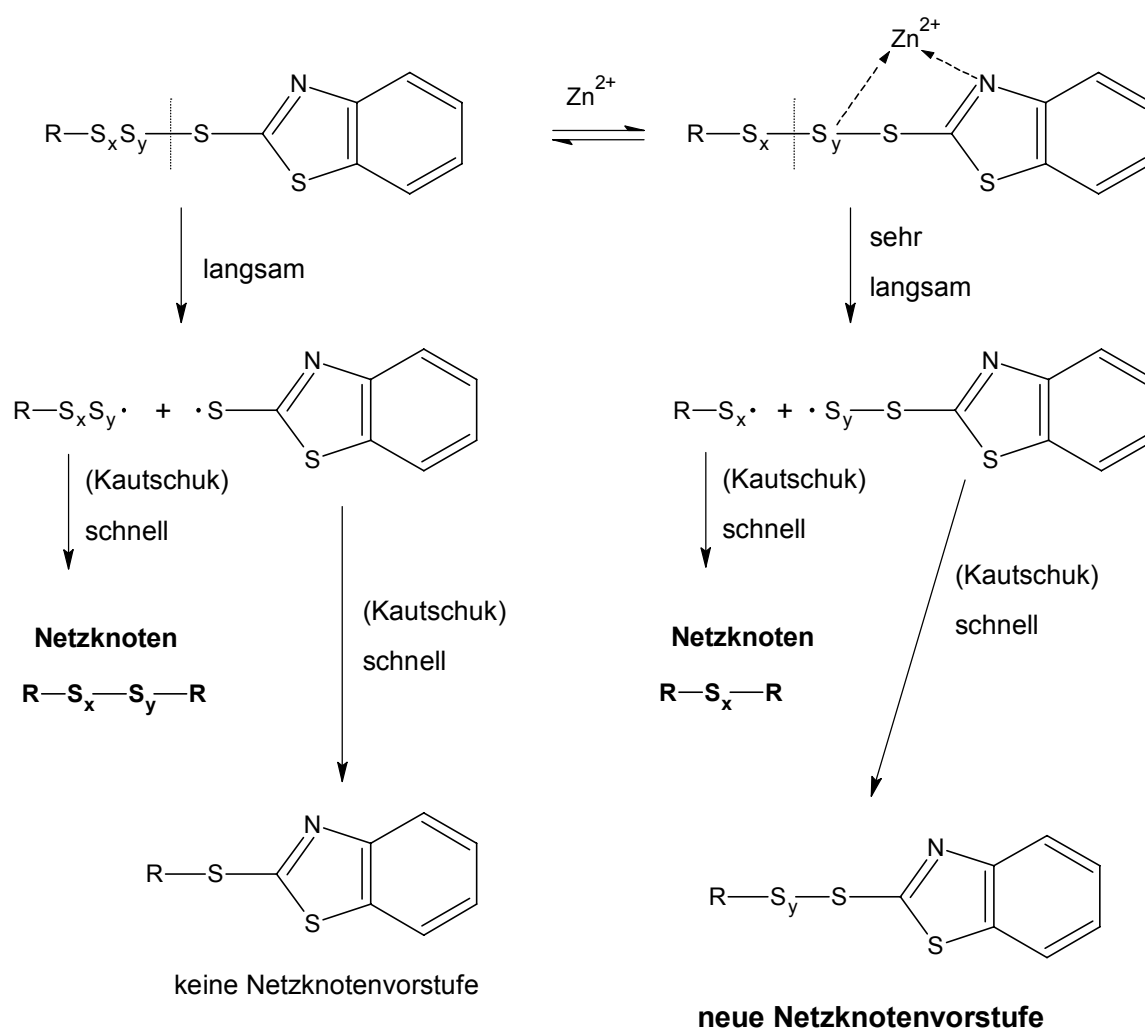


Abbildung 16: Radikalischer Reaktionsmechanismus der Vernetzungsreaktion, nach *Coran* /85/.

Durch die Chelatisierung der polysulfidischen Netzknotenvorstufe (Abbildung 16, rechts) wird die normalerweise schwache S—S-Bindung stabilisiert, so daß eine stärkere S—S-Bindung näher am Polymerrückgrad gespalten werden muß.

Dieses führt zu einer langsameren Vulkanisation und längeren Inkubationsphase als bei der Vulkanisation ohne Zinkoxid. Sind keine löslichen Zink(II)ionen vorhanden (Abbildung 16, links), wird ein monosulfidisches Mercaptobenzothiazyl-Radikal abgespalten, welches seinerseits mit dem Polymer zu einer monosulfidischen Netzknotenvorstufe reagieren kann, die jedoch nicht vulkanisationsaktiv ist. Das zurückbleibende polysulfidische Polymerradikal reagiert mit einem weiteren Polymer zu einem polysulfidischen Netzknoten. Im anderen Fall, unter Anwesenheit von Zink(II)ionen, wird ein polysulfidisches Beschleunigerradikal von der chelatisierten Netzknotenvorstufe abgespalten, das eine weitere vulkanisationsaktive Netzknotenvorstufe bilden kann. Das polysulfidische Polymerradikal reagiert auch in diesem Fall mit einem weiteren Polymersegment zu einem Netzknoten. Daher ist die Vernetzungsgeschwindigkeit langsamer und der Grad der Netzknotenbildung nimmt zu, weil weniger Schwefel pro Netzknoten verbraucht wird /14/.

Nach *Porter* und *Bateman* erfolgt die Umwandlung der Netzknotenvorstufen in polysulfidische Netzknoten über einen polaren Mechanismus. Dabei werden zwei Varianten diskutiert, die nach *Morrison* /10/ auch parallel ablaufen können. Durch die Anwesenheit von Zinkverbindungen - insbesondere des Zink-Beschleuniger-Komplexes **8** - wird die Reaktionsgeschwindigkeit stark erhöht und die Effizienz der Umsetzung verbessert. Bei der ersten Reaktion handelt es sich um eine Disproportionierungsreaktion zweier Netzknotenvorstufen unter Bildung des Netzknotens und einem polysulfidischen Dimeren des Beschleunigerrestes. Diese Disproportionierungsreaktion (s. Abbildung 17) wird durch den Zink-Beschleuniger-Komplex **8** oder ein anderes Nucleophil katalysiert /75, 87/.

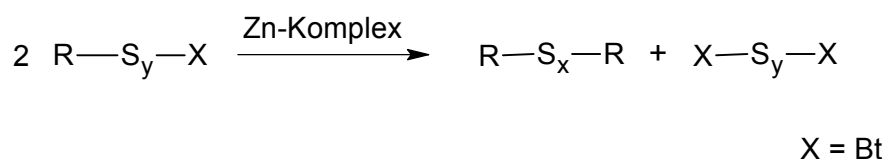


Abbildung 17: Bildung eines polysulfidischen Netzknotens durch Disproportionierung von zwei Netzknotenvorstufen, nach *Bateman* /73/.

Der zweite Reaktionsweg (s. Abbildung 18) verläuft über einen ähnlichen Reaktionsmechanismus wie die Bildung der polysulfidischen Netzknoten (s. Abbildung 15). Hierbei reagiert das aktiv sulfurierende Agens mit einer bereits vorhandenen polysulfidischen Netzknotenvorstufe unter Abspaltung eines Bis-Beschleunigerpolysulfids. Dabei bildet sich eine - durch das Zink aktivierte -

Netzknottenvorstufe, die eine weitere Polymerkette an der Position des allylischen Protons nucleophil angreift. Gleichzeitig mit der Neuknüpfung der Schwefel-Kohlenstoffbindung der polysulfidischen Netzbrücke entsteht Zinksulfid. Aus dem Perthiolatfragment und dem allylischen Wasserstoffatom wird ein polysulfidischer Beschleunigerrest gebildet.

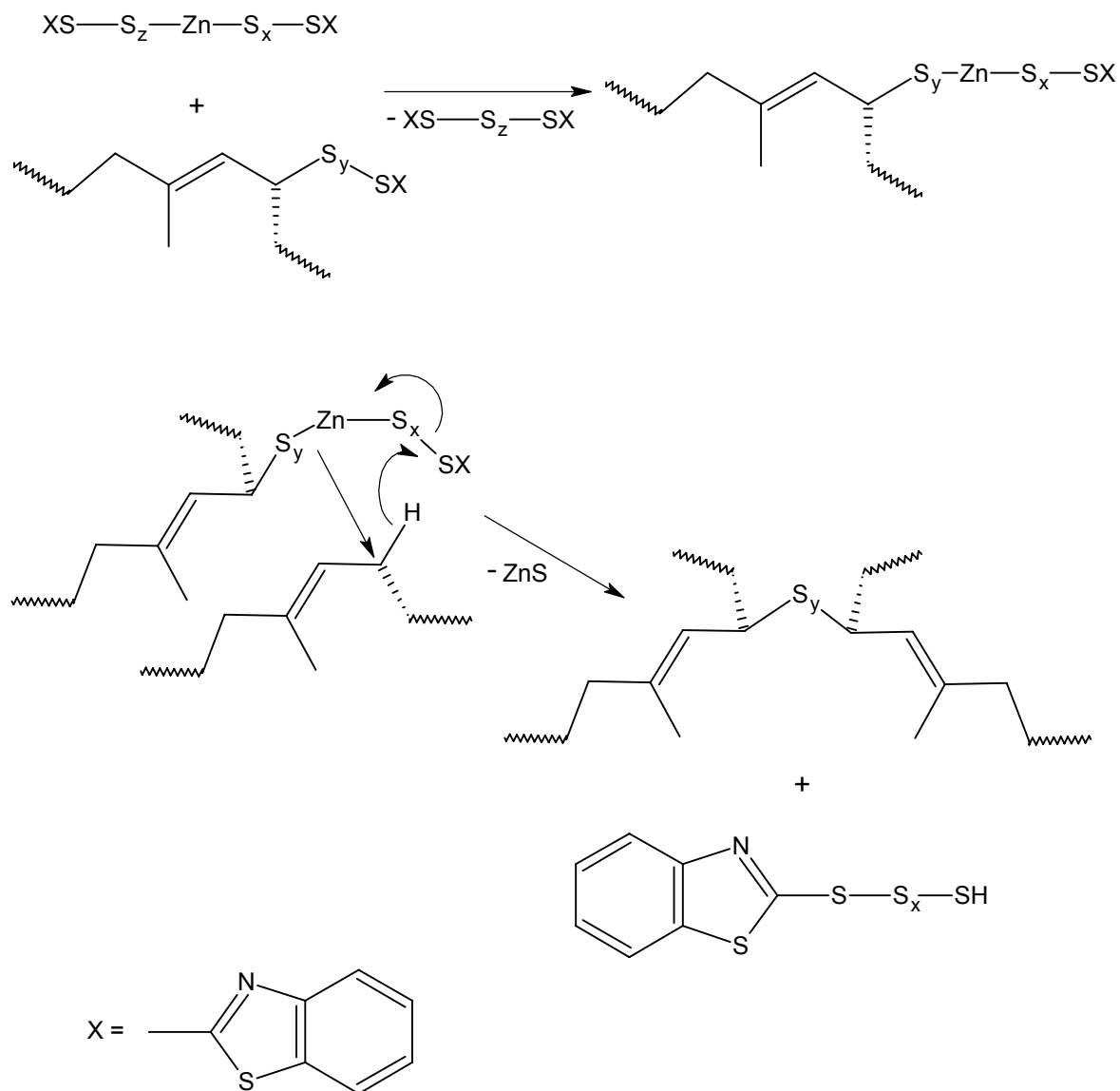


Abbildung 18: Bildung polysulfidischer Netzknotten, nach Porter /61/.

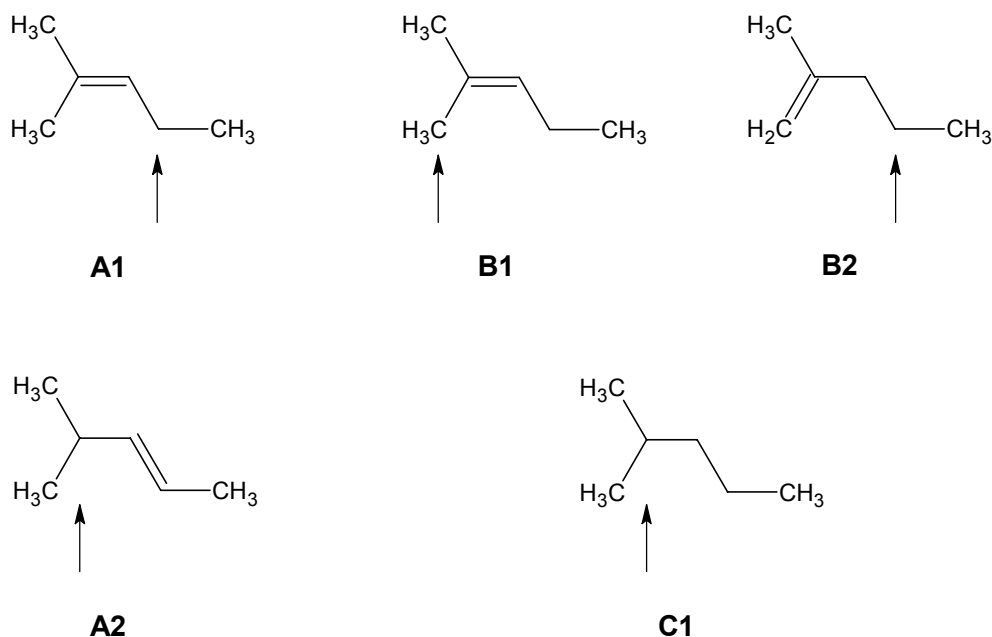


Abbildung 19: Positionen der Sulfurierung von 2-Methyl-2-penten **11** als Modellsubstanz für Naturkautschuk **P10** /88/.

Morrison /89/ und *Skinner* /64/ untersuchten die mit N-Cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfenamid **1** beschleunigte Vulkanisation von Naturkautschuk **P10** anhand von Modellschubstanzen, wie 2-Methyl-2-penten **11**. Die Analyse der Produkte zeigte, daß die Sulfurierung fast ausschließlich in allylischer Position stattfindet, wobei teilweise eine Umlagerung der Doppelbindung oder Sättigung festzustellen ist. Hauptsächlich findet die Sulfurierungsreaktion jedoch an den Positionen A1 und B1 (vgl. Abbildung 19) statt. Strukturen des B-Typs zeigen eine höhere Reaktivität als Strukturen des A-Typs /81/. Bei Untersuchungen der Temperaturstabilität dieser sulfurierten Modellschubstanzen wiesen die A-Typen eine größere Stabilität auf als die B-Typen /10/.

Coleman, *Koenig* und *Shelton* analysierten unter anderem Naturkautschuk-Vulkanisate, die mit 2-Mercaptobenzothiazol **2** und dessen Derivaten vulkanisiert waren, mittels Raman-Spektroskopie /90, 91, 92/. Sie schlußfolgerten aus diesen Untersuchungen, daß Dialkenylsulfide die Hauptprodukte der Vernetzungsreaktion darstellen. Neben Beweisen für di- und polysulfidische Strukturen fanden *Coleman et al.* auch Hinweise auf die Existenz von 5- und 6-Ringen, die aus Thioalken- bzw. Thioalkanstrukturen aufgebaut sind.

Die Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektroskopie hat in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung für die Analyse sulfurierter Strukturen gewonnen /93, 94, 95/. Durch die Verbesserung der instrumentellen Technik und die Steigerung der Empfind-

lichkeit sowie die Anwendung von 2-D-Techniken können die spektralen Informationen sehr viel besser verstanden werden /96/:

- *Zaper und Koenig* nutzten Modellsubstanzen des A- und B-Typs (s. Abbildung 19) zur Korrelation der Spektroskopiesignale von Naturkautschuk **P10**, der mit N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1** und anderen Sulfenamiden als Beschleuniger vulkanisiert wurde /97/. Sie schlossen aus ihren Ergebnissen, daß die Sulfurierung von Naturkautschuk **P10** über *cis-trans*-Isomerisierung verläuft und dabei polysulfidische Strukturen des A-, B- und C-Typs (s. Abbildung 19) entstehen. Sie fanden keinen Beweis für einen Shift der Doppelbindung und konnten in ihren Untersuchungen auch keine mono-sulfidischen Strukturen beobachten.
- *Gronski et al.* fanden bei der Analyse der Vulkanisation mit N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1** ebenfalls *cis-trans*-Isomerisierung der Doppelbindung im vernetzten Produkt /98, 99/. Die Sulfurierung ergab mono- und polysulfidische Produkte mit Strukturen des A-, B- und C-Typs. Zusätzlich konnte eine Beziehung zwischen der prozentualen Sulfurierung (aus der NMR-Messung), den mechanischen Messungen und der Kautschukelastizität hergestellt werden /99/. Diese Beziehung erlaubt die Kalkulation der Netzbogendichte von gefüllten Materialien über die Korrelation der Daten gleicher, ungefüllter Vulkanisate.
- *Krejsa und Koenig* untersuchten synthetisches *cis*-Poly(isopren) **P10**, das mit dem Beschleuniger N-*tert.*-Butyl-2-benzothiazolsulfenamid vulkanisiert worden war, mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie /100, 101/. Sie fanden im Vulkanisat mono- und polysulfidische Strukturen, wie sie durch die Arbeiten mit Modellsubstanzen postuliert worden waren /88/, konnten jedoch keine Isomerisierung des Produkts nachweisen. Die Analyse von Vulkanisaten mit unterschiedlichen Rezepturen – gleicher Vernetzungsrad bei variierendem Beschleuniger-Schwefel-Verhältnis – führte zu gleicher Mikrostruktur der Netzwerke. Der Schwefelgehalt bestimmt dabei den Umfang der Sulfurierung, während die Beschleunigerkonzentration die Effizienz (Verhältnis der Netzknoten zu zyklischen Strukturen) festlegt.
- *Campbell et al.* ermittelten an relevanten Modellthiolen, die in allylischer Position sulfuriert waren, die entsprechenden Resonanzfrequenzen. Die anschließende Untersuchung von Naturkautschuk-Vulkanisaten, die mit Hilfe von Hexanthiol vollständig in Lösung gebracht werden konnten, ergab analoge Resonanzen im Bereich von $\delta = 3\text{--}4$ ppm. Im unvernetzten, aber

bereits gemischten Polymer konnten diese Resonanzfrequenzen nicht nachgewiesen werden /102/.

Das generelle Ergebnis dieser NMR-Untersuchungen ist, daß die beschleunigte Schwefelvulkanisation primär zu polysulfidischen Strukturen mit der Sulfurierung allylisch zur Doppelbindung führt; *cis-trans*-Isomerisierung und ein Shift der Doppelbindung sind möglich und konnten beobachtet werden /72/.

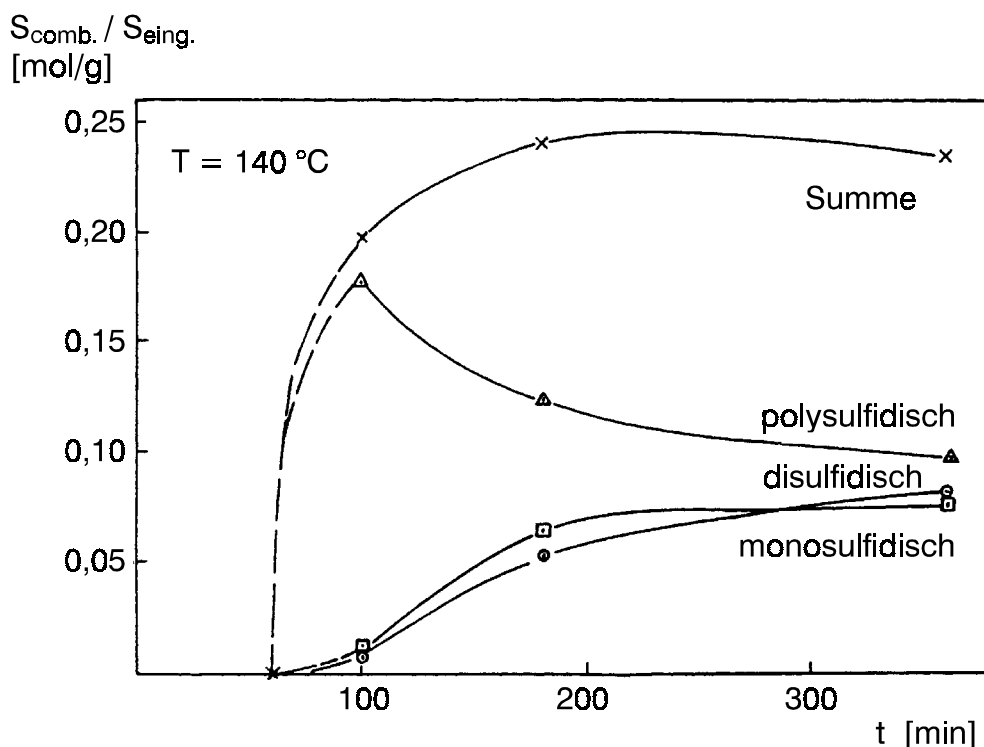


Abbildung 20: Verteilung der Schwefelkettenlängen als Funktion der Reaktionszeit während der Sulfurierung von 2-Methyl-2-penten **11** /64/.

Die Kettenlängen der bei der Modellvulkanisation erhaltenen Schwefelbrücken haben eine der Vulkanisation von Naturkautschuk **P10** sehr ähnliche Verteilung /64/. Der Anteil der polysulfidischen Schwefelketten beträgt am Anfang der Sulfurierung von 2-Methyl-2-penten **11** ca. 90 % und nimmt mit weiterem Verlauf der Reaktion zu Gunsten der mono- und disulfidischen Schwefelketten ab (s. Abbildung 20). Neben dieser Desulfurierung der Netzknoten und dem thermischen Abbau gibt es noch weitere Folgereaktionen, denen das Schwefelnetzwerk während der Lebenszeit des Werkstoffs unterliegt /103/ und die einen entscheidenden Einfluß auf die Lebensdauer und die mechanischen Eigenschaften des Vulkanisats haben.

3.3.4 Netzwerkalterung

Desulfurierung

Untersuchungen der Netzknotenstrukturen von schwefelvernetzten Vulkanisaten zeigen /61/, daß zu Beginn der Vulkanisation polysulfidische Schwefelbrücken gebildet werden, die dann im weiteren Verlauf der Vulkanisation einer Desulfurierung zu di- und monosulfidischen Schwefelbrücken unterliegen (vgl. Abbildung 21).

Abbildung 21 zeigt außerdem die Abhängigkeit der Desulfurierung von der Konzentration des Beschleunigers. Je mehr Beschleuniger im System zur Verfügung steht, desto größer ist die Rate der Netzknotenverkürzung /104/. Untersuchungen an der Modellverbindung 2-Methyl-2-penten **11** haben ergeben, daß Zink-Beschleuniger-Komplexe, wie ZMBT_2CHA **8**, auf di- und trisulfidische Modellnetzknoten desulfurierend wirken /74/. Außerdem konnte gezeigt werden, daß Verbindungen des B-Typs schneller desulfuriert werden als Verbindungen des A-Typs (vgl. Abbildung 19).

Chemische
Netznoten-
dichte /
 $\text{mol} \cdot 10^2 / \text{kg NR}$

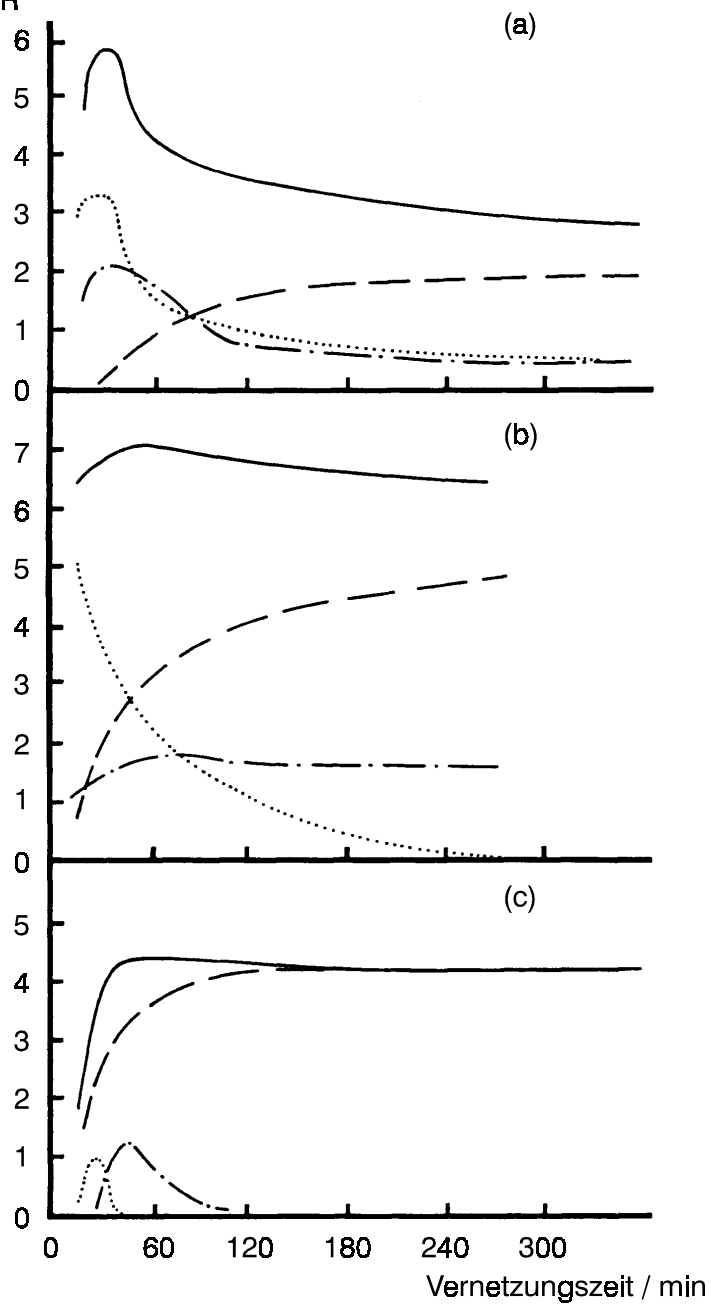


Abbildung 21: Änderung der Netznotenstrukturen von Naturkautschuk in Abhängigkeit der Vulkanisationszeit bei einer Vulkanisationstemperatur von $T = 140\text{ °C}$: (—) Gesamtvernetzungsdichte, (····) polysulfidischer Anteil, (— · —) disulfidischer Anteil, (— —) monosulfidischer Anteil. (a) CV-System (2,5 phr Schwefel, 0,6 phr CBS); (b) semi-EV-System (1,5 phr Schwefel, 2,37 phr CBS); (c) EV-System (0,4 phr Schwefel, 6,0 phr CBS) /60/.

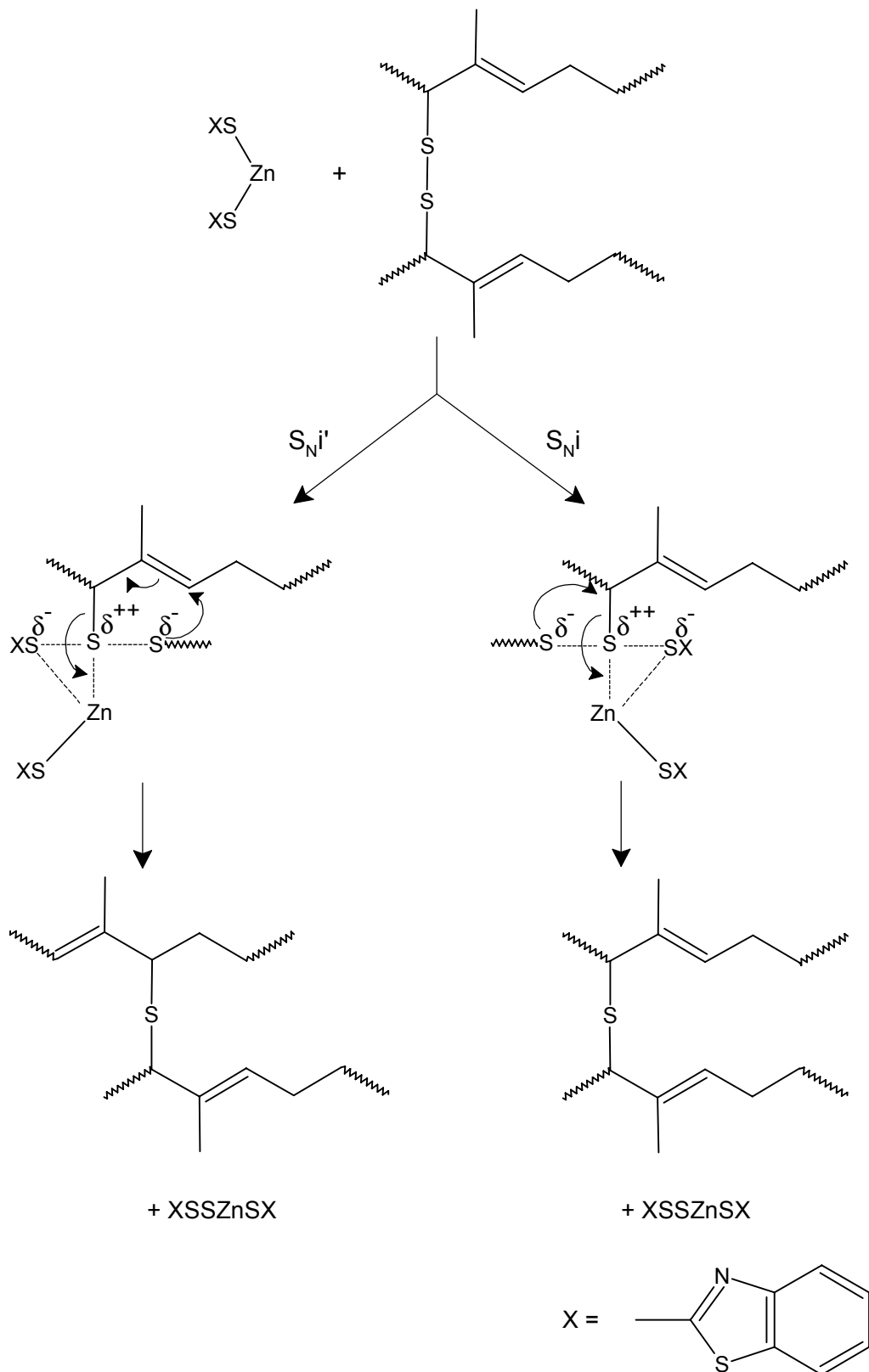


Abbildung 22: Postulierter Mechanismus für die Desulfurierung polysulfidischer Netzknoten, nach *Porter* /51/.

Bei der Bildung der monosulfidischen Netzknoten konnte eine allylische Umlagerung beobachtet werden (s. Abbildung 22) /73/. Daraus wurde der in Abbildung 22 dargestellte Mechanismus entwickelt. Hierbei bildet sich aus einer Zink-Beschleuniger-Verbindung und einer di- oder polysulfidischen Schwefelbrücke ein Übergangszustand, der dann in einer intramolekularen allylischen Substitution abreagiert. Die S_Ni' -Reaktion ist die bevorzugte Reaktionsroute.

Der bei der Desulfurierung aus den Netzknoten "extrahierte" Schwefel kann wiederum in Netzbrücken und pendent groups eingebaut werden. So haben Untersuchungen an di- und trisulfidischen Modellverbindungen gezeigt, daß bei der Desulfurierung auch Verbindungen mit längeren Schwefelketten, in diesem Fall tetrasulfidische, gebildet werden können /74/. Neben der Netzknotenverlängerung ist auch die Bildung neuer Netzknoten möglich, wie die Untersuchung von extrahierten und mit Beschleuniger nochmals vulkanisierten Proben gezeigt hat /105/.

Thermischer Abbau

Der thermische Abbau von Netzknoten findet sowohl während der Vulkanisation - bei längeren Heizzeiten (Reversion) - als auch während des Gebrauchs eines elastomeren Werkstoffs statt. Die Zerstörung di- und polysulfidischer Netzknoten verläuft bereits bei moderaten Temperaturen, wohingegen monosulfidische Schwefelbrücken aufgrund ihrer relativ hohen Bindungsenergie erst ab einer Temperatur von $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgebaut werden /10, 106/. Die Geschwindigkeit der Abbaureaktion wird durch höhere Temperaturen beschleunigt /107/.

Der thermische Abbau beeinflußt das Eigenschaftsbild der Elastomere nicht nur durch die Abnahme an Vernetzungsdichte, sondern auch durch die dabei entstehenden Produkte: konjugierte Di- und Triene, zyklische Mono- und Disulfide und *cis-trans*-Isomerisierung. Die konjugierten Doppelbindungen verschlechtern die Oxidationsbeständigkeit des Polymers /108/ und konnten mittels IR-Spektroskopie /109, 110, 111/ und NMR-Spektroskopie /112, 113/ nachgewiesen werden. *Hahn et al.* gelang der Nachweis der zyklischen Hauptkettenmodifikationen mittels 2-D-NMR-Untersuchungen an Poly(butadien) /114, 115/. *Chen et al.* fanden eine Korrelation zwischen der Reversion und dem Erscheinen eines Signals im FT-IR-Spektrum, das sie einer *trans*-Methin-Struktur zuordneten /116, 117, 118/.

Der Einfluß von Beschleuniger und Zinkoxid auf den thermischen Abbau von Netzknoten ist anhand der Modellverbindung eingehend untersucht worden. Zinkoxid allein zeigt nur einen geringen Effekt, wohingegen der Zink-

Beschleuniger-Komplex **8** den thermischen Abbau verstärkt /119/. Die Vulkanisation mit einem hohen Beschleuniger-Schwefel-Verhältnis (EV-System) ergibt ein thermisch stabileres Netzwerk als eine konventionelle Rezeptur /120/. Dies ist auf den hohen Anteil an monosulfidischen Schwefelbrücken zurückzuführen, die bei einem hohen Beschleuniger-Schwefel-Verhältnis gebildet werden /59, 121/.

4 Untersuchungsmethoden

4.1 Analysenschema

Die Inkubationsphase der Vulkanisation ist aus mechanistischer Sicht der interessanteste Abschnitt der Vernetzungsreaktion. In dieser Phase werden die Netzknotenvorstufen gebildet, die im weiteren Verlauf der Vulkanisation zu Netzknoten umgesetzt werden. Bereits in dieser Phase bildet der eingesetzte Schwefel mit dem Beschleuniger Intermediate und Produkte, die einen Einblick in die ablaufenden Reaktionen erlauben. Zum zeitlichen Verlauf der Konzentrationsänderung des Vernetzungssystems werden die entsprechenden Vulkanisate extrahiert und flüssig- bzw. gaschromatographisch untersucht. Dabei wird die Methode der HPLC-MS-Kopplung angewendet, da z. B. die polysulfidischen Reaktionsprodukte des Beschleunigers bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden konnten.

Parallel zur Analyse der Extrakte werden die Netzwerke untersucht. Neben der Bestimmung der Vernetzungsdichte und der Netzknotenstrukturanalyse wird der Anteil des anorganisch als Zinksulfid gebundenen Schwefels bestimmt. Die Bildung des Zinksulfids während der Vulkanisation wird hauptsächlich der Netzknotenverkürzung zugeschrieben. Der Zeitpunkt, wann die Bildung des Zinksulfids einsetzt, und die Menge des Zinksulfids sind daher von großem Interesse.

Die Untersuchungen werden an ungefüllten Naturkautschukmischungen durchgeführt. Diese beinhalten neben dem Vernetzungssystem (Schwefel und Beschleuniger) nur Stearinsäure und Zinkoxid als Aktivatoren (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3: Allgemeine Rezeptur der untersuchten Systeme.

	phr
Naturkautschuk P10	100
Schwefel	0,5 – 1,5
Beschleuniger	0,5 – 1,5
Zinkoxid	2,5
Stearinsäure	1,0

Die Gesamtabfolge der Untersuchungen ist in Abbildung 23 dargestellt.

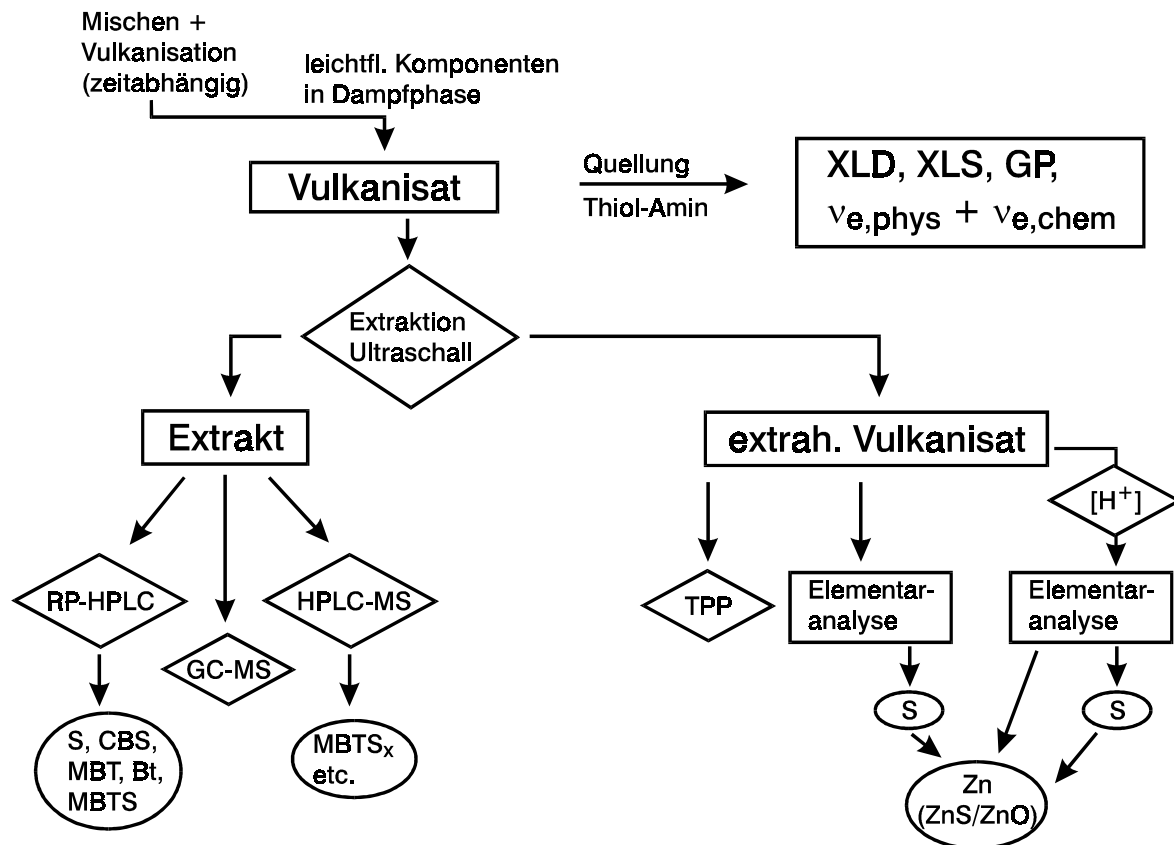


Abbildung 23: Schematische Gesamtdarstellung zum Ablauf der Analyse.

XLD: Netzbogendichte (*cross link density*)

XLS: Netzknotenstruktur (*cross link structure*)

GP: Gelpunkt

v_e : Vernetzungsdichte

4.2 Extraktanalytik

4.2.1 Hochdruckflüssigchromatographie-Massenspektrometrie

Als qualitative Untersuchungsmethode der Extrakte wird die HPLC-MS-Kopplung eingesetzt. Hierbei handelt es sich um die Kombination der Hochdruckflüssigchromatographie mit einem Massenspektrometer. Bei der Kopplung von LC (engl. *liquid chromatography*, Flüssigchromatographie) und MS muß die Möglichkeit gegeben sein, das Lösungsmittel vom Analyten abzutrennen, da nur Ionen detektiert werden, die sich in der Gasphase im Hochvakuum des Massenanalysators befinden. Bei den heutigen Geräten geschieht dies über Sprühtechniken /122/; der Analyt muß nicht verdampft werden. Dieses Sprühverfahren ist einer der Vorteile der LC-MS. Bei der GC-MS wird das Lösungsmittel mit dem Analyten verdampft; bei temperaturlabilen Substanzen kommt es zur Zersetzung,

der eingespritzte Analyt kann nicht mehr in seiner Ursprungsform detektiert werden.

Abbildung 24 zeigt ein Schema der Ionenquelle mit Ionenoptik, Massenanalysator und Ionendetektor /123/. Auf die Darstellung der vorgeschalteten HPLC wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Nach dem Versprühen der Analytlösung in der APCI-Ionenquelle (*Atmospheric Pressure Chemical Ionisation*, s. Abbildung 25) erfolgt die Ionisation der Analyten. Das Aerosol gelangt durch die geheizte Kapillare (*heated capillary*) und den Skimmer in die Hochvakuumzone. Hier wird es durch zwei Oktapole und Linsen focussiert und in die Ionenfalle (*Ion Trap*) überführt. Während dieser Wegstrecke wird allmählich das Lösungsmittel abgetrennt, so daß die Ionen in der Ionenfalle "nackt" vorliegen und kein Lösungsmittel detektiert wird. Durch Anlegen der entsprechenden Resonanzfrequenzen werden die Ionen dann nach Massen aufgetrennt in den Massenanalysator (*Electron Multiplier*) "extrahiert" und detektiert. Bei ausreichend hoher Energie durch Anlegen einer Wechselspannung im Bereich der Ionenfalle kann eine Fragmentierung einzelner, gespeicherter Ionen erreicht werden (MS/MS-Technik). Diese Tochterionen können analog "extrahiert" und detektiert werden, wie die Ionen der chemischen Ionisation der APCI- oder ESI-Kopplung.

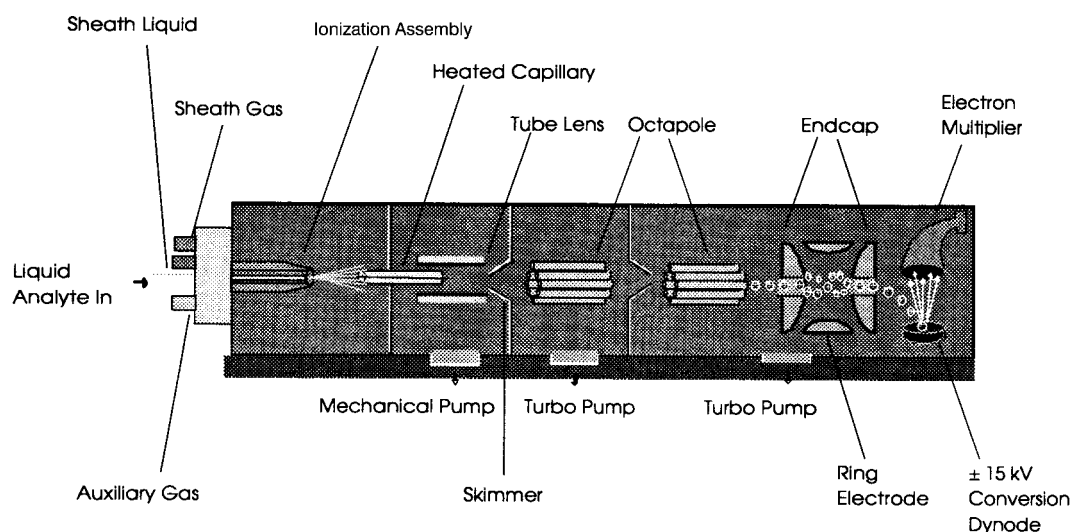


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Ionenquelle mit Ionenoptik, Massenanalysator und Ionendetektor /124/.

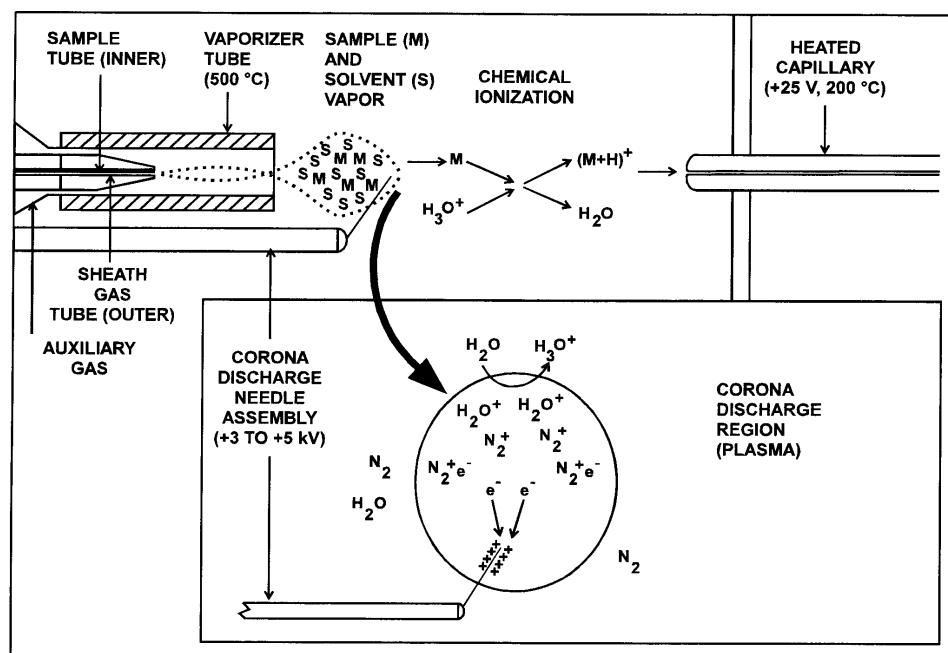


Abbildung 25: APCI-Prozess zur Erzeugung positiver Ionen.

Beim APCI-Prozess wird die Analytlösung mit Hilfe von Stickstoff vernebelt und an der Corona-Nadel gezündet. Geschützt vom umgebenden Lösungsmittel findet im entstandenen Plasma eine schonende **chemische** Ionisation der Analytmoleküle statt.

4.3 Netzwerkcharakterisierung

4.3.1 Bestimmung der Netzbogendichte

Die Bestimmung der Netzbogendichte (engl. *cross link density, XLD*) kann über verschiedene Methoden erfolgen: Gleichgewichtsquellung, Zug-Dehnungsmessungen, DSC-Untersuchungen oder 1H -NMR-Spektroskopie. Die Gleichgewichtsquellung und Zug-Dehnungsmessungen sind hierbei die gebräuchlichsten Methoden. DSC-Untersuchungen und NMR-Spektroskopie sind neuere Methoden zur Quantifizierung der Netzbogendichte und bieten interessante Ansätze.

Gleichgewichtsquellung

Ein polymeres Netzwerk ist in geeigneten Lösungsmitteln gut quellbar. Durch ihre Formbeständigkeit und Elastizität sind gequollene Netzwerke festkörperähnlich,

dem Wesen nach jedoch Flüssigkeiten mit eingeschränkter Beweglichkeit. Die Vernetzung behindert translatorische Bewegungen der Netzbögen, erlaubt aber eine geringe Beweglichkeit der Kettensegmente.

Zur Quellung wird ein definierter Probekörper mit einem für den unvernetzten Kautschuk guten Lösungsmittel versetzt. Treibende Kraft für den Quellvorgang ist analog dem Lösungsvorgang des unvernetzten Polymers die Solvation der Polymerketten /125/. Das Quellvermögen des Netzwerks hängt von den enthalpischen Wechselwirkungen zwischen den Polymersegmenten und dem Lösungsmittel ab, die durch den Parameter $\chi_{1,2}$ beschrieben werden /126/. Ein gutes Quellvermögen wird durch einen Wechselwirkungsparameter von $\chi_{1,2} < 0,5$ beschrieben. Bei der Quellung erhält man ein elastisches Gel, in dem die Netzbögen wie gelöste Polymerketten betrachtet werden können.

Durch das Eindringen des Lösungsmittels in das Netzwerk werden die Netzbögen dreidimensional verstreckt. Bei konstantem Druck und Temperatur kann nur eine begrenzte Flüssigkeitsmenge aufgenommen werden. Die durch den Solvationsprozeß bewirkte Knäuelexpansion der Netzbögen wirkt der entropischen Rückstellkraft, die durch diese Deformation erzeugt wird, entgegen. Der Quellgrad ist dabei abhängig von der Vernetzungsdichte des Vulkanisats. Je kürzer die Netzbögen, d. h. je größer die Vernetzungsdichte, desto geringer ist das Quellvermögen. Für das System Toluol/Naturkautschuk (ungefüllt) ist dieser Gleichgewichtszustand normalerweise nach einer Zeit von $t = 48$ h erreicht. Im Gleichgewicht ist die Änderung des chemischen Potentials des Lösungsmittels gleich der Änderung der freien elastischen Energie des Netzwerks (s. Gleichung (1)).

$$\Delta\mu_{\text{el}} = \Delta F_{\text{el}} \quad (1)$$

Die Gleichgewichtsquellung überträgt molekulare Vorgänge, wie die dreidimensionale Verstreckung der Polymerketten, auf makroskopische Dimensionen. Bei gleicher Vernetzungsdichte wird über den resultierenden Quellgrad eine direkte Information zur Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkung erhalten.

Die Vernetzungsdichte wird für den Gleichgewichtszustand ermittelt. Für die Änderung des chemischen Potentials wird der von *Flory* /127/ bzw. *Huggins* /128/ abgeleitete Ausdruck aus der freien Gittertheorie eingesetzt. Für die Änderung der freien elastischen Energie gilt ein Ausdruck für die Entropieänderung bei

dreidimensionaler Deformation [129, 130]. Zur Berechnung der Vernetzungsdichte v_e wird üblicherweise die FLORY-REHNER-Gleichung [131, 132] angewendet (s. Gleichung (2)):

$$v_e = \frac{\ln(1-\Phi_2) + \Phi_2 + \chi_{1,2}\Phi_2^2}{\bar{V}_1(\Phi_2^{1/3} - \frac{2}{f}\Phi_2)} \quad (2)$$

- v_e = Vernetzungsdichte
- Φ = Polymervolumenbruch
- $\chi_{1,2}$ = Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungsparameter
- \bar{V}_1 = Molvolumen des Lösungsmittels
- f = Funktionalität des Netzknotens

Unter Annahme eines idealen Netzwerks, d. h. alle Netzknoten weisen eine Funktionalität von $f = 4$ auf, ergibt sich aus Gleichung (2) die folgende Gleichung:

$$v_e = \frac{\ln(1-\Phi_2) + \Phi_2 + \chi_{1,2}\Phi_2^2}{\bar{V}_1(\Phi_2^{1/3} - 0,5\Phi_2)} \quad (3)$$

Unter Kenntnis des Polymervolumenbruchs Φ_2 und der Konzentrationsabhängigkeit des $\chi_{1,2}$ -Parameters läßt sich aus Gleichung (3) die Netzbogendichte v_e des untersuchten Netzwerks berechnen. Den Polymervolumenbruch Φ_2 erhält man dabei direkt aus den Gleichgewichtsquellungsmessungen (Quotient aus Polymervolumen und Gelvolumen) (s. Gleichung (4)).

$$\Phi_2 = \frac{V_2}{V_G} = \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \frac{m_2}{\frac{\rho_2}{\rho_1}m_1 + m_2} \quad (4)$$

- | | |
|--------------------------------------|----------------------------------|
| V_1 = Lösungsmittelvolumen | V_2 = Polymervolumen |
| ρ_1 = Dichte des Lösungsmittels | m_1 = Masse des Lösungsmittels |
| ρ_2 = Dichte des Polymers | m_2 = Masse des Polymers |

Der konzentrationsabhängige $\chi_{1,2}$ -Parameter kann über Osmometrie- oder Dampfdruckmessungen bestimmt werden. Dabei führt eine Erhöhung der Netzbogendichte bei konstantem Polymervolumenbruch zu einer Erhöhung des $\chi_{1,2}$ -Parameters /133/. Dies ist darauf zurückzuführen, daß konformative Beiträge der Netzbögen die Zahl der Polymer/Lösungsmittelkontakte reduzieren und so die Mischungsenthalpie und der $\chi_{1,2}$ -Parameter beeinflußt werden. Da der $\chi_{1,2}$ -Parameter über den Term der freien Mischungsenthalpie in die FLORY-REHNER-Gleichung eingeht und dieser Term nicht von den elastischen Einflußgrößen abhängt, muß zur Berechnung der Netzbogendichte polymerer Netzwerke der $\chi_{1,2}$ -Parameter verwendet werden, der an unvernetzten Systemen bestimmt wurde.

Für das System Toluol/Naturkautschuk wurde ein Lösungsmittel/Polymer-Wechselwirkungsparameter von $\chi_{1,2} = 0,4$ bestimmt, der im Rahmen der Fehlergrenzen konzentrationsunabhängig ist /134/.

Zug-Dehnungs-Messungen

Bei den Zug-Dehnungs-Messungen wird das Elastomernetzwerk mechanisch deformiert. Dadurch wird die entropisch günstige Knäuelkonformation der Netzbögen unter Entropieverlust in einen ungünstigeren, gestreckten Zustand überführt. Diesem Abgleiten der Netzbögen wirkt eine elastische Rückstellkraft entgegen (Entropieelastizität). Nach der klassischen Theorie der Gummielastizität hängt die für die uniaxiale Deformation eines idealen Netzwerks aufzuwendende Spannung proportional von der Netzbogendichte ab /135, 136/. Dieser Zusammenhang ist in der Gleichung (5) definiert und gilt, wenn:

- die Deformation der Netzknoten affin mit der des Gesamtnetzwerks erfolgt,
- die Deformation ohne Volumenänderung erfolgt,
- die Summe der Entropien der Einzelketten die Netzwerkentropie ergibt.

$$\sigma = v_e RT(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (5)$$

σ = Spannung

v_e = Vernetzungsdichte

λ = Dehnung

Unter der Voraussetzung, daß die freie Energie als konformative Energie vollständig intramolekular gespeichert wird und somit keine intermolekularen

Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen, beschreibt dieser klassische Ansatz das Zug-Dehnungs-Verhalten für kleine Deformationen ($\lambda < 1,5$) hinreichend gut. Eine phänomenologische Beschreibung realer Netzwerke aufgrund geometrischer Überlegungen stellt die MOONEY-RIVLIN-Gleichung dar /137, 138/:

$$\sigma = 2\left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda}\right) * (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (6)$$

Die Konstanten C_1 und C_2 müssen empirisch bestimmt werden. Für den Fall, daß $C_2 = 0$, folgt:

$$2C_1 = \nu_e RT \quad \text{wenn } C_2 = 0 \quad (7)$$

Bei Auftragung der reduzierten Spannung σ_{red} gegen die reziproke Dehnung λ^{-1} kann das experimentelle Ergebnis mit dem theoretisch vorhergesagten verglichen werden.

$$\sigma_{red} = \frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}} \quad (8)$$

Abbildung 26 zeigt den MOONEY-RIVLIN-Plot der Spannungswerte eines Naturkautschukvulkanisats als Auftragung der reduzierten Spannung $\sigma/2(\lambda - \lambda^{-2})$ gegen die reziproke Dehnung λ^{-1} .

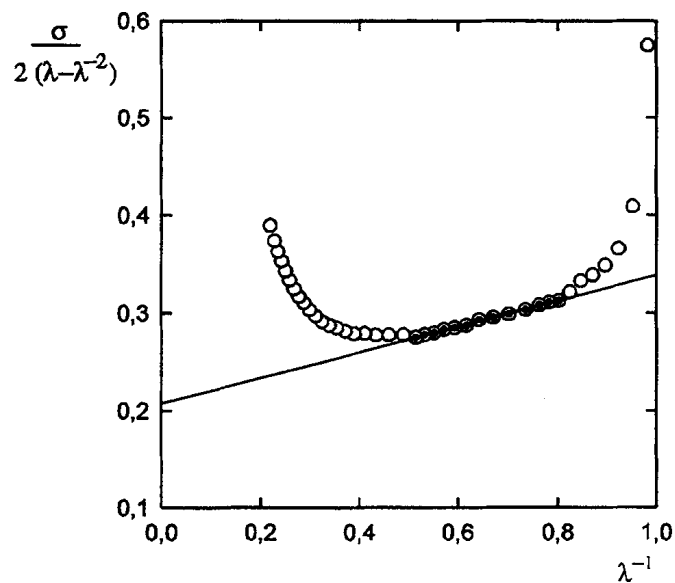


Abbildung 26: MOONEY-RIVLIN-Plot; Auftragung der reduzierten Spannung gegen die reziproke Dehnung /134/.

Im Bereich mittlerer Dehnung zeigt sich eine gute Übereinstimmung des experimentell ermittelten gegenüber dem vorhergesagten Verhalten. Die Konstante C_1 kann durch Extrapolation des linearen Bereichs des MOONEY-RIVLIN-Plots auf unendliche Dehnung erhalten werden. Aus Gleichung (7) kann nun die Vernetzungsdichte ν_e berechnet werden, die sich aus chemischen Netzknoten und eingefangenen Verschlaufungen zusammensetzt. Der Vorteil der Vernetzungsdichtebestimmung über das Zug-Dehnungs-Verhalten liegt in der einfachen und schnellen Durchführbarkeit der Messungen. Der Nachteil dieser Methode liegt in der graphischen Auswertung. Durch das Anlegen der Tangente an den linearen Teil der aufgetragenen Spannungswerte kann es insbesondere bei hochvernetzten Vulkanisaten zu Fehlern kommen, da hier der lineare Teil sehr eng ist.

Des weiteren können die Zug-Dehnungs-Messungen nach dem Röhrenmodell ausgewertet werden /139/. Auf diese Möglichkeit der Berechnung der Vernetzungsdichte ν_e soll hier nicht weiter eingegangen werden.

4.3.2 Bestimmung der Netzknotenstruktur

Die Länge der Schwefelbrücken kann über unterschiedliche Methoden untersucht werden, die alle auf einem Abbau der längeren Schwefelketten beruhen. Im folgenden werden der Thiol-Amin-Abbau und der Triphenylphosphin-Abbau behandelt. Des weiteren gibt es Methoden, bei denen andere Reagenzien, wie z. B. Lithium-Aluminium-Hydrid /140, 141/, Natriumsulfit /142, 143/ oder Methyl-iodid /144, 145/, zur Anwendung kommen.

Thiol-Amin-Methode

Die Netzknotenstrukturanalyse durch die Thiol-Amin-Methode beruht auf der selektiven Spaltung der unterschiedlichen Schwefelbrücken durch verschiedene Reagenzien. Die Bestimmung der Netzbogendichte durch eine physikalische Methode vor und nach der Spaltung der Netzknoten liefert den Anteil dieser Spezies an der Gesamtnetzbogendichte. Um die drei Arten von Netzknoten untereinander zu unterscheiden, benötigt man also zwei Thiole unterschiedlicher Selektivität (s. Abbildung 27).

Zur Spaltung ausschließlich polysulfidischer Schwefelbrücken findet eine 0,4 molare Lösung von i-Propanthiol und Piperidin in n-Heptan Anwendung. Eine 1 molare Lösung von n-Hexanthiol und Piperidin in n-Heptan wird zur Spaltung von di- und polysulfidischen Netzknoten gleichzeitig benutzt. Die monosulfidischen Verknüpfungen reagieren im Rahmen der Abbauzeiten nicht mit den eingesetzten Reagenzien.

Saville und *Watson* /140/ zeigten, daß die Spaltung der polysulfidischen Netzknoten durch i-Propanthiol/Piperidin ca. 1000mal schneller verläuft als die Spaltung der disulfidischen. Da es sich bei der Spaltung um eine nucleophile Substitutionsreaktion eines Thiolatanions mit der Schwefelkette handelt, führten sie die höhere Reaktionsgeschwindigkeit auf die Möglichkeit der Elektronendelokalisation des entstehenden disulfidischen Anions zurück (s. Abbildung 28).

Eine geringere Selektivität der Thiolkomponente bzw. eine geringere sterische Hinderung des Alkylrestes des Thiolatanions führt zur Spaltung der disulfidischen Netzknoten. Allerdings handelt es sich bei dieser Reaktion nicht um eine selektive Spaltung der disulfidischen Schwefelbrücken, sondern die polysulfidischen werden ebenfalls gespalten.

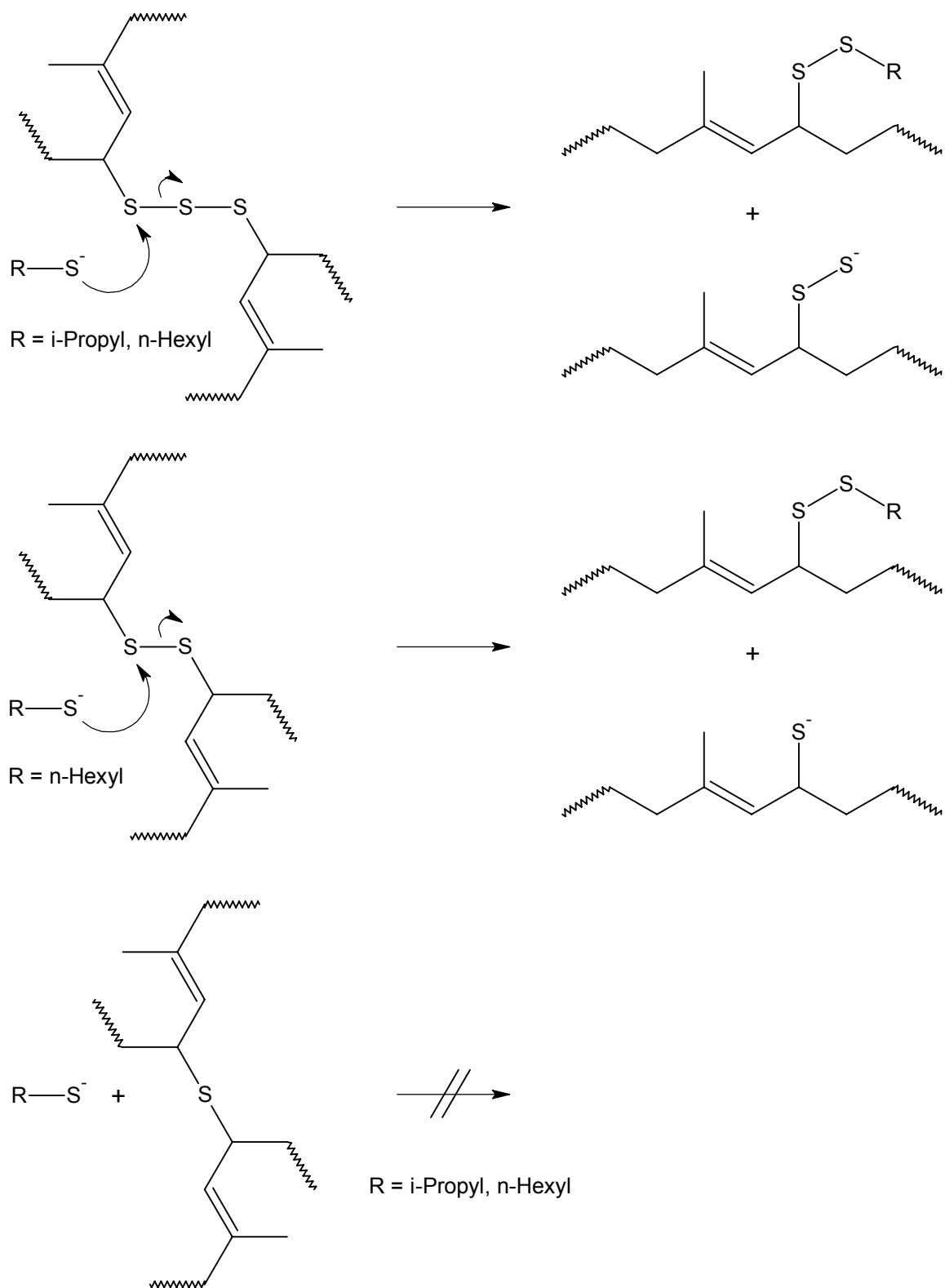


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Reaktion von Thiolaten mit poly-, di- und monosulfidischen Netzknoten /140/.

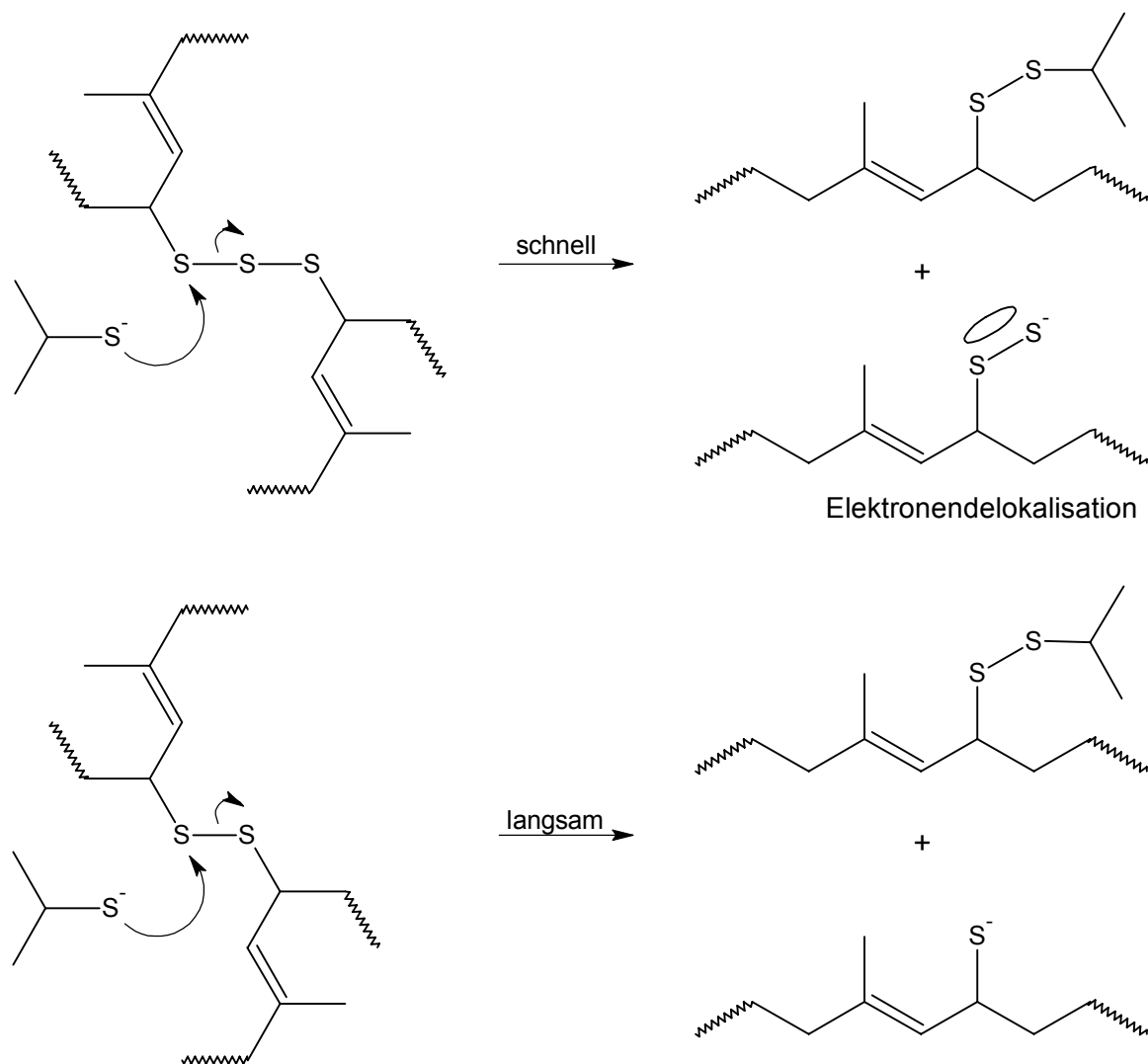


Abbildung 28: Selektive Reaktion des i-Propanthiolatanions mit polysulfidischen Schwefelketten /140/.

Es konnte gezeigt werden, daß zur Bestimmung der Netzbogendichte durch physikalische Methoden die Gleichgewichtsquelle den Zug-Dehnungs-Messungen vorzuziehen ist /134/. Beim Abbau des Schwefelnetzwerks mit Thiolaten und der anschließenden Trocknung kann es leicht zu einer Deformation der Elastomere kommen, so daß die exakte Geometrie der Probekörper als Voraussetzung für den Zug-Dehnungs-Versuch nicht mehr gegeben ist. Das Schema in Abbildung 29 zeigt den zeitlichen Ablauf der Arbeiten bei der Netzknoten-strukturanalyse durch die Thiol-Amin-Methode.

Dabei können die Umsetzungen mit den beiden Thiolen auch nacheinander an denselben Probekörpern durchgeführt werden. Die Spaltung der polysulfidischen Schwefelbrücken mit i-Propanthiol/Piperidin gefolgt durch die Spaltung der

disulfidischen mit n-Hexanthiol/Piperidin führt in der Summe zum gleichen Ergebnis wie die Umsetzung unterschiedlicher Probekörper /134/.

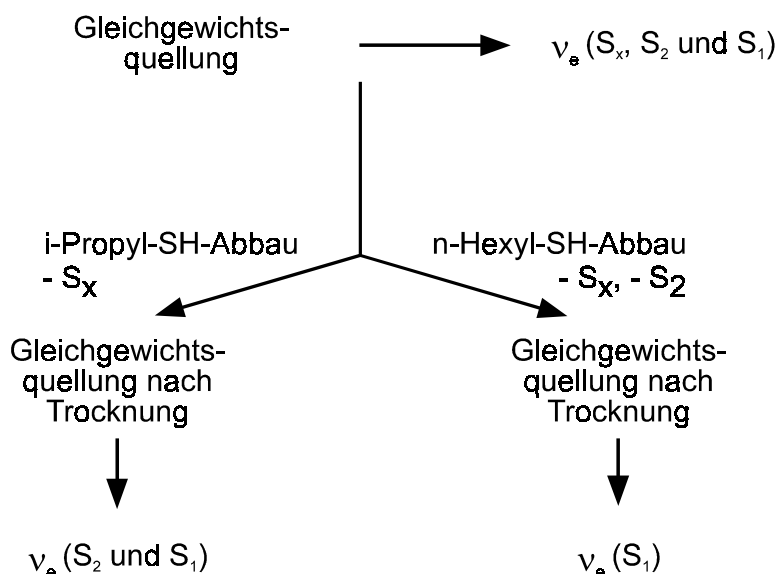


Abbildung 29: Fließschema Thiol-Amin-Abbau.

Triphenylphosphin-Abbau

Der Triphenylphosphin-Abbau ist eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Schwefels polysulfidischer Netzknoten. *Moore and Trego* /54, 146/ untersuchten die Reaktion einer Reihe von organischen Polysulfiden mit Triphenylphosphin /147, 148/ und fanden dabei heraus:

1. Einfache Alkyl- und Phenylpolysulfide werden zu Disulfiden desulfuriert (s. Abbildung 30).



R, R' = Alkyl, Phenyl

Abbildung 30: Triphenylphosphin-Abbau von einfachen Alkyl- und Phenylpoly-sulfiden /147/.

2. Di(2-alkenyl)-di- und -polysulfide und Alkyl-2-alkenyl-di- und -polysulfide werden zu Disulfiden und in den meisten Fällen zu Monosulfiden desulfuriert (s. Abbildung 31).

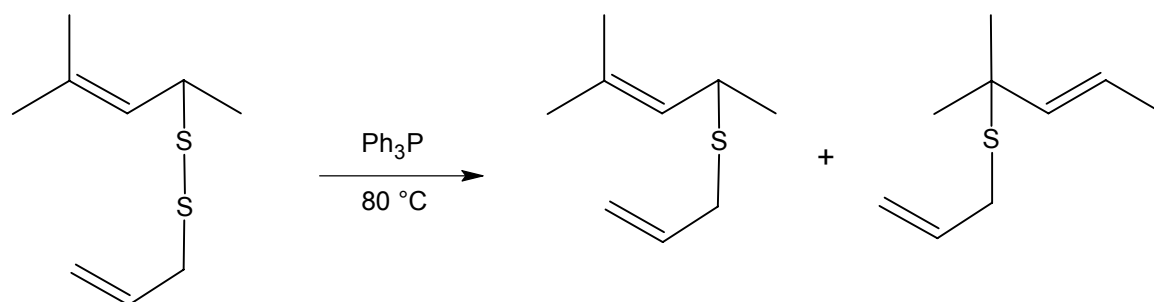


Abbildung 31: Triphenylphosphin Abbau von 2-Alkenyl-di- und -polysulfiden /146/.

Aus der Differenz der elementaranalytischen Schwefelbestimmung vor und nach dem Triphenylphosphin-Abbau kann dann die Menge des polysulfidisch gebundenen Schwefels bestimmt werden. *Moore* und *Trego* führten einen Parameter E' ein, den sie als Anzahl der Schwefelatome pro chemischem Netzknoten nach der Behandlung des Netzwerks mit Triphenylphosphin definierten /149/.

Lal und *McGrath* kombinierten den Triphenylphosphin-Abbau mit der Lithium-Aluminium-Hydrid-Methode /150, 151/. Sie zeigten dadurch, daß im untersuchten Netzwerk die polysulfidischen Netzknoten mit Triphenylphosphin nur zu disulfidischen Netzknoten desulfuriert werden konnten, da die anschließende Anwendung von Lithium-Aluminium-Hydrid zur Zersetzung des Vulkanisats führte.

Hahn et al. untersuchten den Abbau von Schwefelbrücken mit Triphenylphosphin in löslichen Modellsystemen. Mit Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels kommt es dabei zu einer Verkürzung der Reaktionszeit. Es zeigte sich, daß die Abbauschritte des Tri- und des Disulfids langsamer verlaufen als die der längeren Polysulfide. Nach dem von *Moore* und *Trego* vorgeschlagenen Mechanismus des Triphenylphosphin-Abbaus ist dieser verlangsamte Reaktionsschritt nicht plausibel zu erklären. Nach *Hahn et al.* verläuft die Abbaureaktion über ein Thiothionyl-Intermediat (s. Abbildung 32)

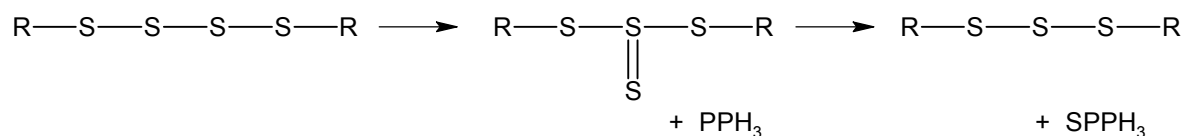


Abbildung 32: Triphenylphosphin-Abbau über ein Thiothionyl-Intermediat /152/.

Beim Abbau des Disulfids kommt es hierbei zu einer Umlagerung bzw. zu einer Isomerisierung der Doppelbindung.

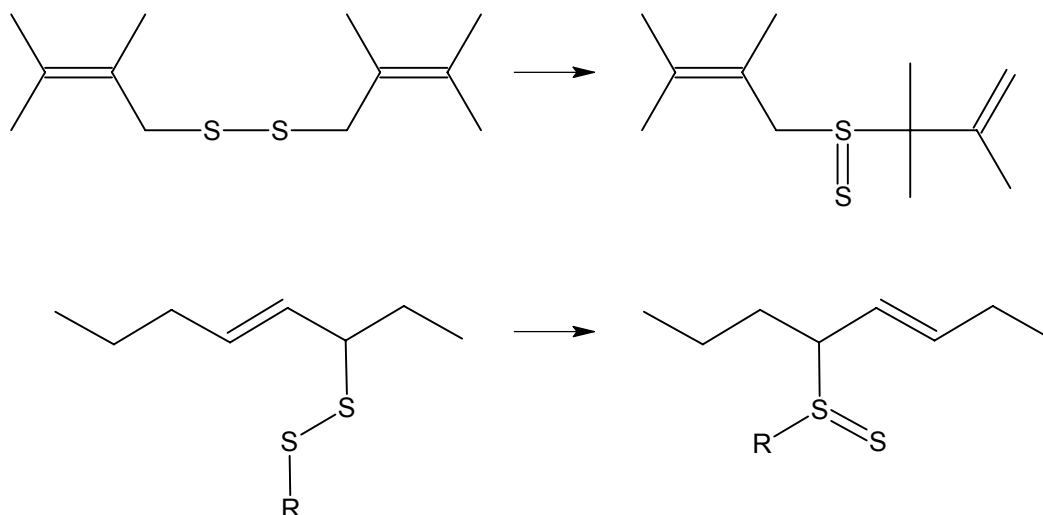


Abbildung 33: Umlagerung des Disulfids zum Thiothionyl-Intermediat /152/.

4.3.3 Untersuchung auf Zinksulfid

Das zu untersuchende Vulkanisat wird extrahiert, um löslichen Schwefel und schwefelhaltige Substanzen zu entfernen, damit diese bei der anschließenden elementaranalytischen Schwefelbestimmung nicht das Ergebnis verfälschen. Diese Schwefelanalyse erfaßt den Schwefel der Netzknoten, bestehend aus mono-, di- und polysulfidischen Schwefelbrücken, aber auch Hauptkettenmodifikationen (thiophenartige Strukturen) und pendent groups. Dieses extrahierte Vulkanisat enthält aber auch noch Schwefel in Form von Zinksulfid, welches nicht in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Das Zinksulfid kann jedoch mit halbkonz. Salzsäure zersetzt werden, wobei Schwefelwasserstoff und Zinkchlorid entstehen. Dazu wird das extrahierte Vulkanisat mit Aceton und mit konz. Salzsäure versetzt. Das so behandelte Vulkanisat wird anschließend im Soxhlet mit Aceton extrahiert, um Schwefelwasserstoffreste zu entfernen. Die abschließende elementaranalytische Untersuchung ergibt nun den Anteil des eingesetzten Schwefels, der im Netzwerk gebunden ist (Schwefelbrücken, Hauptkettenmodifikationen und pendent groups), jedoch ohne den Anteil an Zinksulfid. Die Menge des entstandenen Zinksulfids kann aus der Differenz der Ergebnisse der beiden Elementaranalysen bestimmt werden.

5 Analyse der Extrakte

5.1 Schema der Extraktanalyse

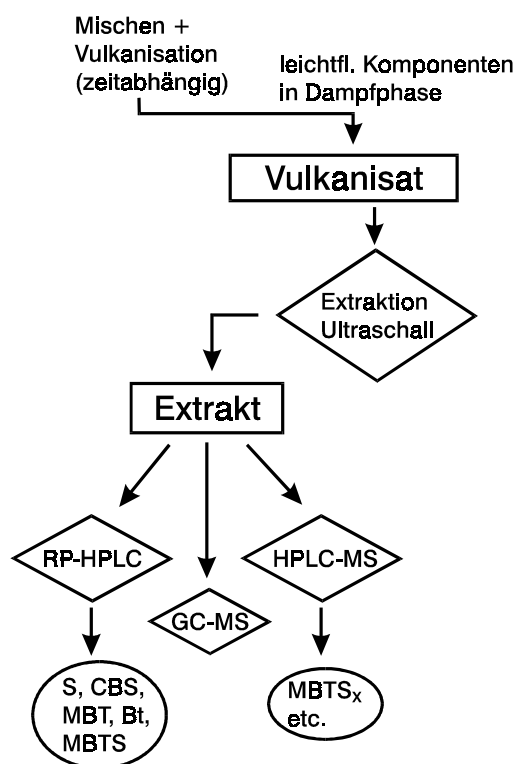


Abbildung 34: Schema der Analyse der Vulkanisatextrakte.

Für eine qualitative und quantitative Analyse der Vulkanisate bezüglich löslicher Inhaltsstoffe, wie z. B. Reaktionsprodukte des Vernetzungssystems, ist eine erschöpfende Extraktion erforderlich. Da sich bei kurzen Heizzeiten das Vulkanisat noch unterhalb des Gelpunktes befindet, wird zur Extraktion eine Mischung aus Dioxan/Acetonitril benutzt. Die Bestandteile des Vernetzungssystems haben in diesem Gemisch eine gute Löslichkeit, die Naturkautschukmatrix ist jedoch in diesen Lösungsmitteln schwer löslich. Der Extrakt kann somit ohne Ausfällung des gelösten Polymers analytisch eingesetzt werden. Als Extraktionsmethode wird wegen der relativ hohen Siedetemperaturen der Lösungsmittel ($Sdp_{\text{Acetonitril}} = 81\text{ °C}$, $Sdp_{\text{Dioxan}} = 102\text{ °C}$) die Extraktion im Ultraschallbad gewählt. Hierbei kommt es nur zu einer Erwärmung auf eine Temperatur von $T = 45\text{ °C}$; die Analyten, Reaktionsprodukte des Beschleunigersystems und unzersetzte Beschleunigeranteile, unterliegen einer wesentlich geringeren Temperaturbelastung als bei einer Soxhlet-Extraktion. Die quantitative Analyse des

eingesetzten Beschleunigersystems und dessen Hauptprodukte (2-Mercaptobenzothiazol **2**, Benzothiazol **3** und 2,2'-Dibenzothiazolyldisulfid **4**) erfolgt mittels Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) und einem UV-Detektor. Des weiteren wird die Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS) und die Kopplung aus HPLC und Massenspektrometrie (HPLC-MS) als qualitative Untersuchungsmethode hinzugezogen.

5.2 Methodenentwicklung der HPLC-MS-Analyse

Für die Vernetzungsreaktion mit N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid (CBS) **1** und Schwefel sind die Hauptprodukte mit 2-Mercaptobenzothiazol (MBT) **2**, Benzothiazol **3** und 2,2'-Dibenzothiazolyldisulfid (MBTS) **4** bekannt. Zur Charakterisierung weiterer chemisch und thermisch instabiler Reaktionsprodukte werden die Vulkanisatextrakte mit der HPLC-MS-Kopplung untersucht.

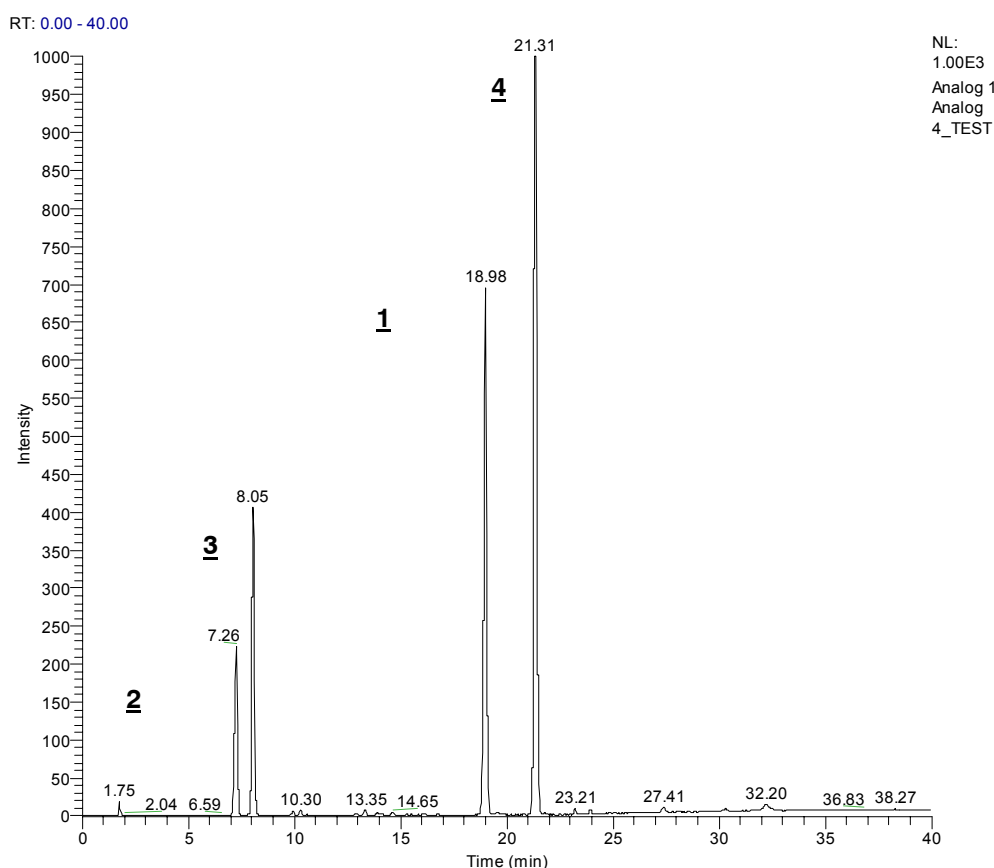


Abbildung 35: UV-Chromatogramm einer Lösung von 2-Mercaptobenzothiazol **2** ($t_R = 7,26$ min), Benzothiazol **3** ($t_R = 8,05$ min), N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1** ($t_R = 18,98$ min) und 2,2'-Dibenzothiazolyldisulfid **4** ($t_R = 21,31$ min) in Dioxan/Acetonitril ($\lambda = 275$ nm).

Die HPLC-MS-Kopplung ist für die Untersuchung der Vernetzungschemie eine neue Methode. Zur Feststellung der Versuchsparameter und zur Erstellung von Referenzspektren der Standards mußten zur Methodenentwicklung verschiedene Versuche durchgeführt werden. Dazu wurde ein Modellextrakt aus einer Lösung von N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1**, 2-Mercaptobenzothiazol **2**, Benzothiazol **3** und 2,2'-Dibenzothiazylidisulfid **4** in Dioxan/Acetonitril (2:1) hergestellt. Abbildung 35 zeigt das UV-Chromatogramm dieses Modellextrakts.

Unter den gegebenen Chromatographiebedingungen gelingt die Trennung von 2-Mercaptobenzothiazol **2** ($t_R = 7,26$ min), Benzothiazol **3** ($t_R = 8,05$ min), N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1** ($t_R = 18,98$ min) und 2,2'-Dibenzothiazylidisulfid **4** ($t_R = 21,31$ min) vollständig.

Abbildung 36 zeigt das dazugehörige Chromatogramm des Gesamtionenstroms (TIC, Total Ion Current) des Massenspektrometers.

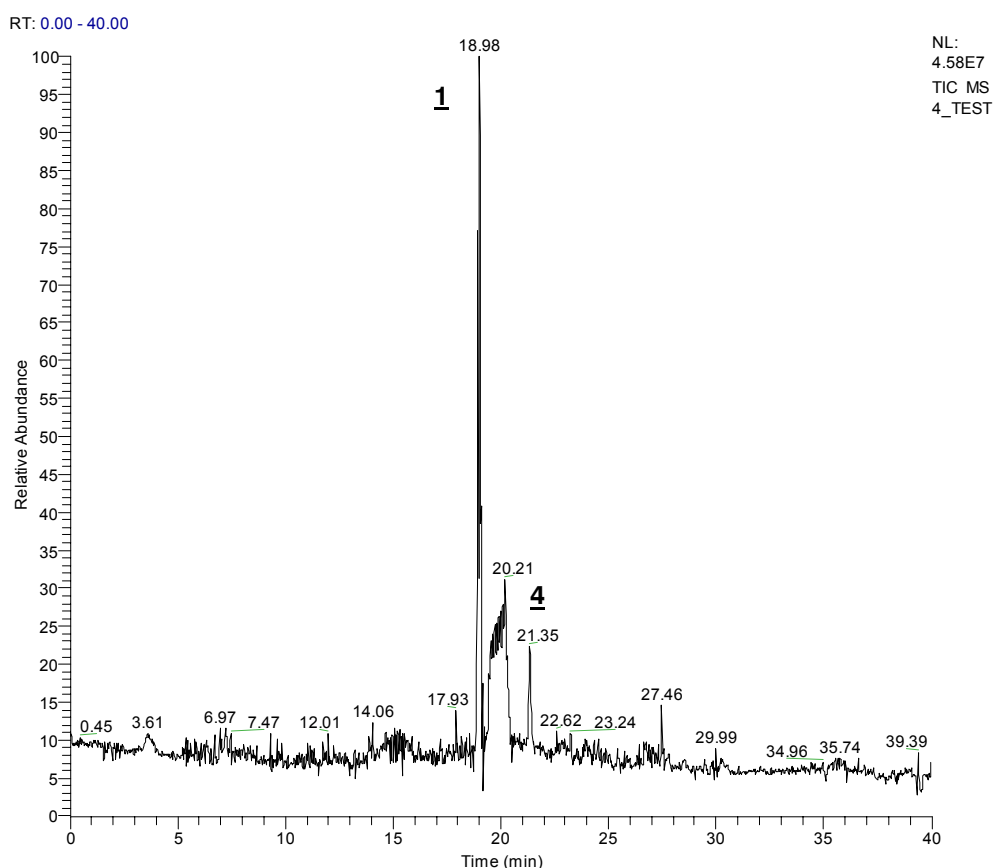


Abbildung 36: Ionenchromatogramm einer Lösung von 2-Mercaptobenzothiazol **2**, Benzothiazol **3**, N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1** ($t_R = 18,98$ min) und 2,2'-Dibenzothiazylidisulfid **4** ($t_R = 21,35$ min) in Dioxan/Acetonitril; aufgenommen mit der HPLC-MS-Kopplung.

Unter den zunächst gewählten Standardbedingungen der APCI-Technik für die chemische positive Ionisation können N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1** und 2,2'-Dibenzothiazylidisulfid **4** im MS-Chromatogramm identifiziert werden. Die beiden anderen Bestandteile des Modellextrakts - 2-Mercaptobenzothiazol **2** und Benzothiazol **3** - zeigen kein Signal im Gesamtionenchromatogramm. Die gewählten Ionisationsbedingungen reichen nicht zur Detektion dieser beiden Substanzen aus.

Das in Abbildung 36 gezeigte Chromatogramm des Totalionenstroms kann auf eine gesuchte Molmasse reduziert werden (Massenspur). Die Massenspur von MBTS **4** ($M = 332 \text{ g/mol}$) ergibt einen scharfen Peak bei einer Retentionszeit von $t_R = 21,35 \text{ min}$ (Abbildung 37). Das TIC-Signal bei $t_R = 21,35 \text{ min}$ kann daher als MBTS-Peak identifiziert werden. Für den Fall, daß mehrere Substanzen die gleiche Molmasse aufweisen bzw. deren Molmassen im gewählten Massenbereich liegen, ist die Massenspur nicht spezifisch.

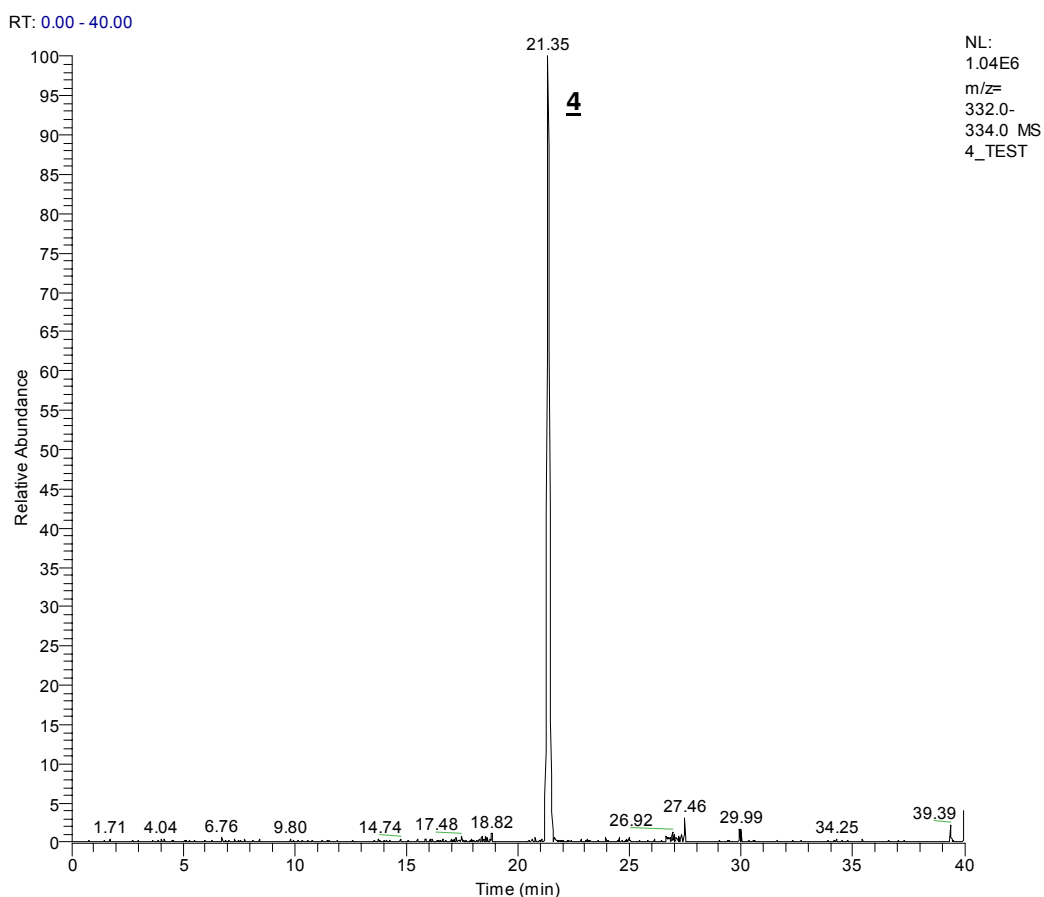


Abbildung 37: Aufzeichnung der Massenspur von $m/z = 332-334$ (2,2'-Dibenzothiazylidisulfid **4**).

4_TEST #803 RT: 18.94 AV: 1 NL: 2.23E6
T: + p Full ms [80.00-700.00]

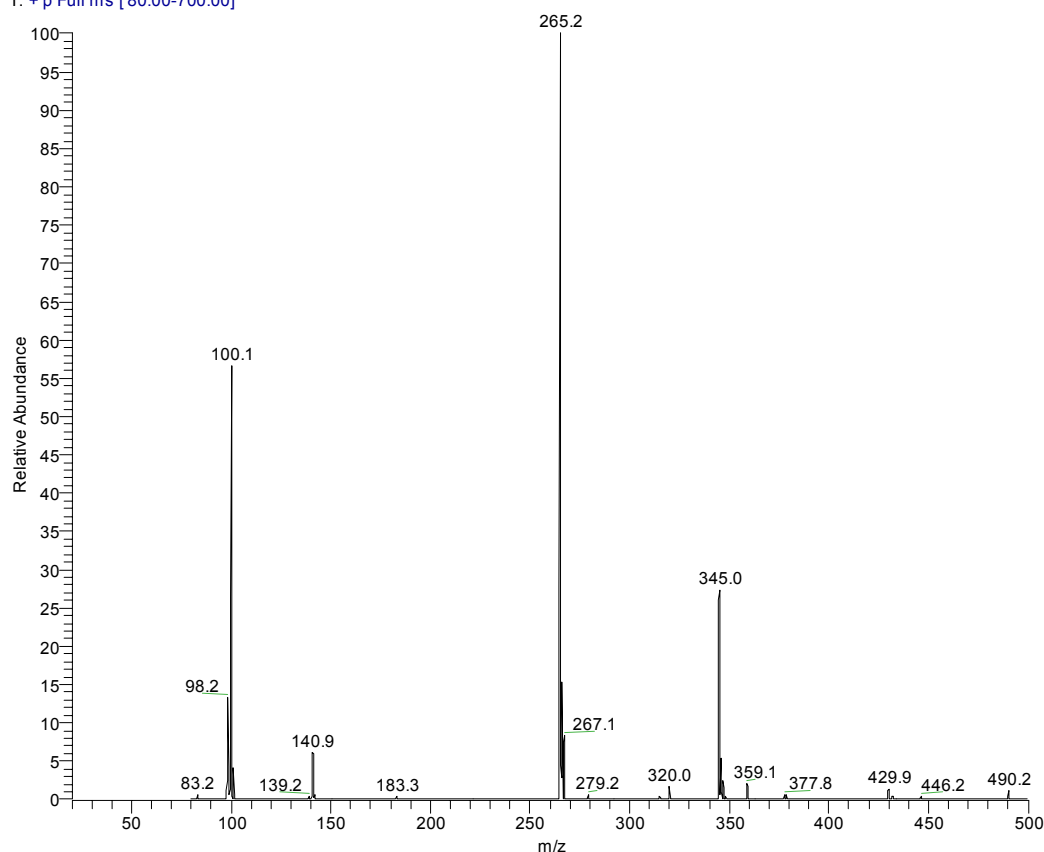


Abbildung 38: MS-Spektrum des Chromatographie-Peaks bei einer Retentionszeit von $t_R = 18,94$ min (N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid 1).

Eine sichere Identifizierung des Moleküls gelingt online durch die Aufnahme von Fragmentierungsspektren. Für N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid 1 mit einer Retentionszeit von $t_R = 18,98$ min ist dies in Abbildung 38 und Abbildung 39 gezeigt.

Im ersten Schritt wird dabei das Molekölion ($M+1$) aufgenommen (Abbildung 38). Im Gegensatz zu klassischen Techniken – z. B. GC-MS – entstehen, wie am Beispiel von N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid 1 mit einem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 265$ zu sehen, Molekül- und Fragmentionen, die aufgrund von Addukten von den eigentlich zu erwartenden Massen abweichen. So ist das Molekölion mit $m/z = 345$ höchstwahrscheinlich auf ein solches Addukt zurückzuführen. Das Molekölion wird dann im MS/MS-Experiment (MS^2) fragmentiert (Abbildung 39). Durch die massenspezifische Anregung sind alle entstandenen Fragmentionen direkte Zerfallsprodukte der Ausgangsmasse $m/z = 265$. Stabile Fragmentionen können gezielt in MS^n -Experimenten in weitere charakteristische Bruchstücke aufgespalten werden.

4_TEST #806 RT: 19.01 AV: 1 NL: 2.34E6
T: + p d Full ms2 265.21@11.00 [60.00-545.00]

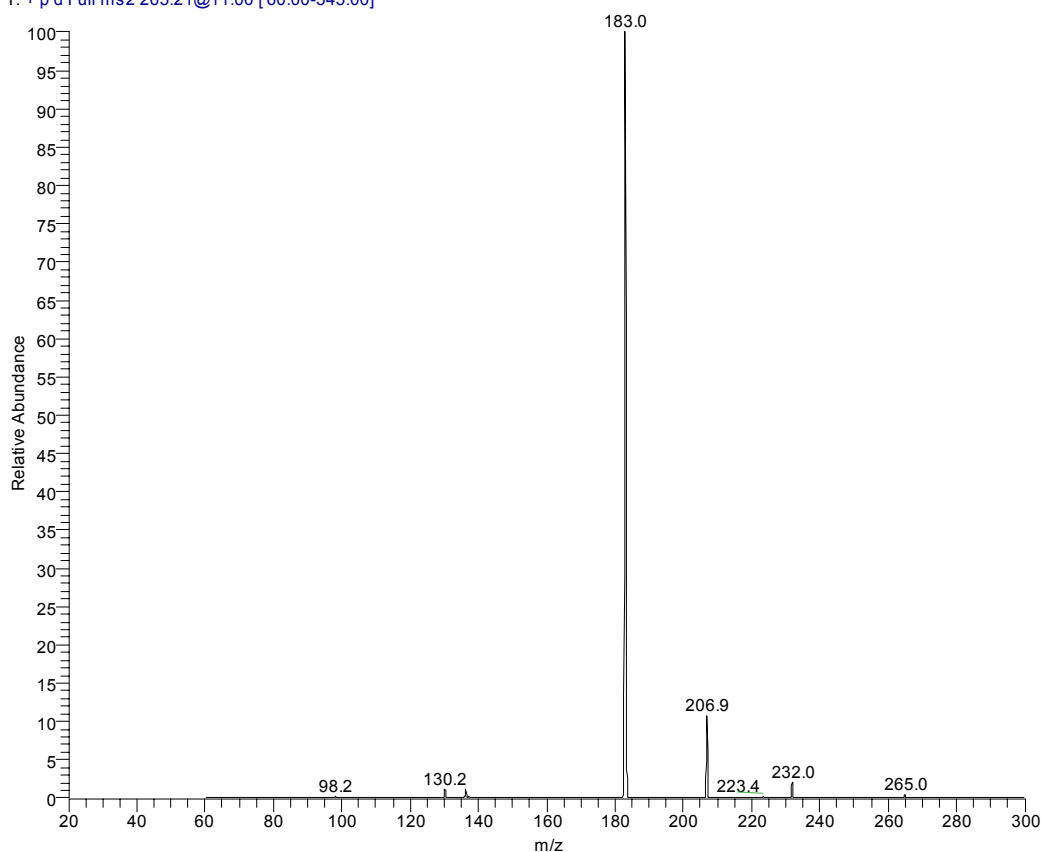


Abbildung 39: MS/MS-Spektrum des Chromatographie-Peaks ($m/z = 265$) bei einer Retentionszeit von $t_R = 18,94$ min (Fragmentierungsspektrum des N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamids **1**).

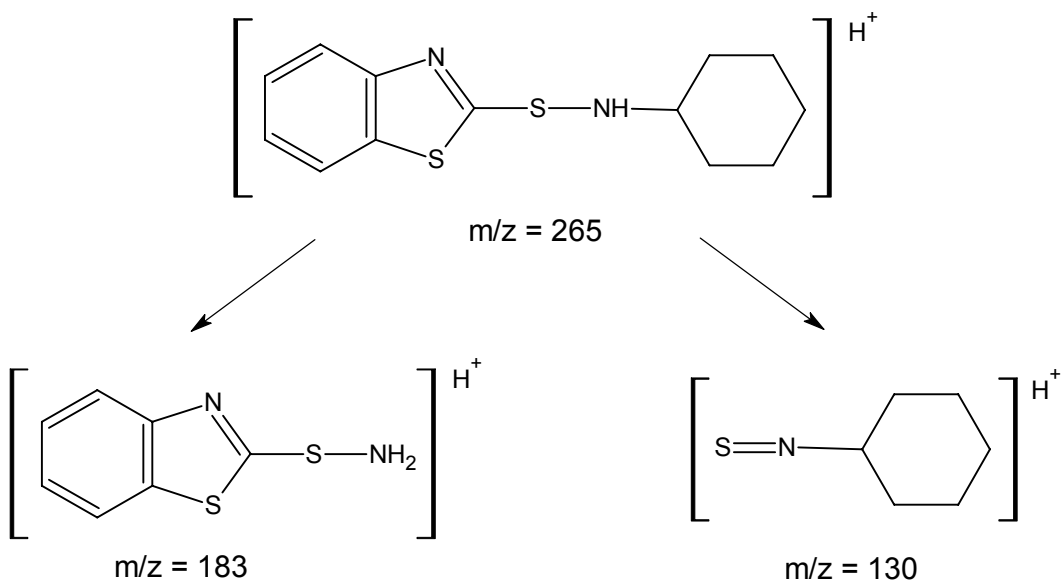


Abbildung 40: Fragmentierung des protonierten N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamids **1**.

Abbildung 40 zeigt die Fragmentierung des N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamids **1**. Die Fragmentionen mit den Masse/Ladungsverhältnissen $m/z = 130$ und $m/z = 183$ sind Produkte einer α - bzw. einer γ -Spaltung. Zur Aufklärung der Struktur des Fragmentions mit $m/z = 207$ sind weitere Untersuchungen notwendig.

Die Massenspektren, die mit der HPLC-MS-Kopplung aufgenommen werden, zeigen allgemein eine starke Abhängigkeit von den gewählten Chromatographie- und MS-Bedingungen; speziell die Ionisationsbedingungen sind nicht wie bei GC-MS-Techniken standardisiert. Daher kann nicht – wie bei der GC-MS – auf eine globale Spektrenbibliothek zurückgegriffen werden. Die Vergleichsspektren für die HPLC-MS müssen unter den jeweiligen Bedingungen erstellt werden.

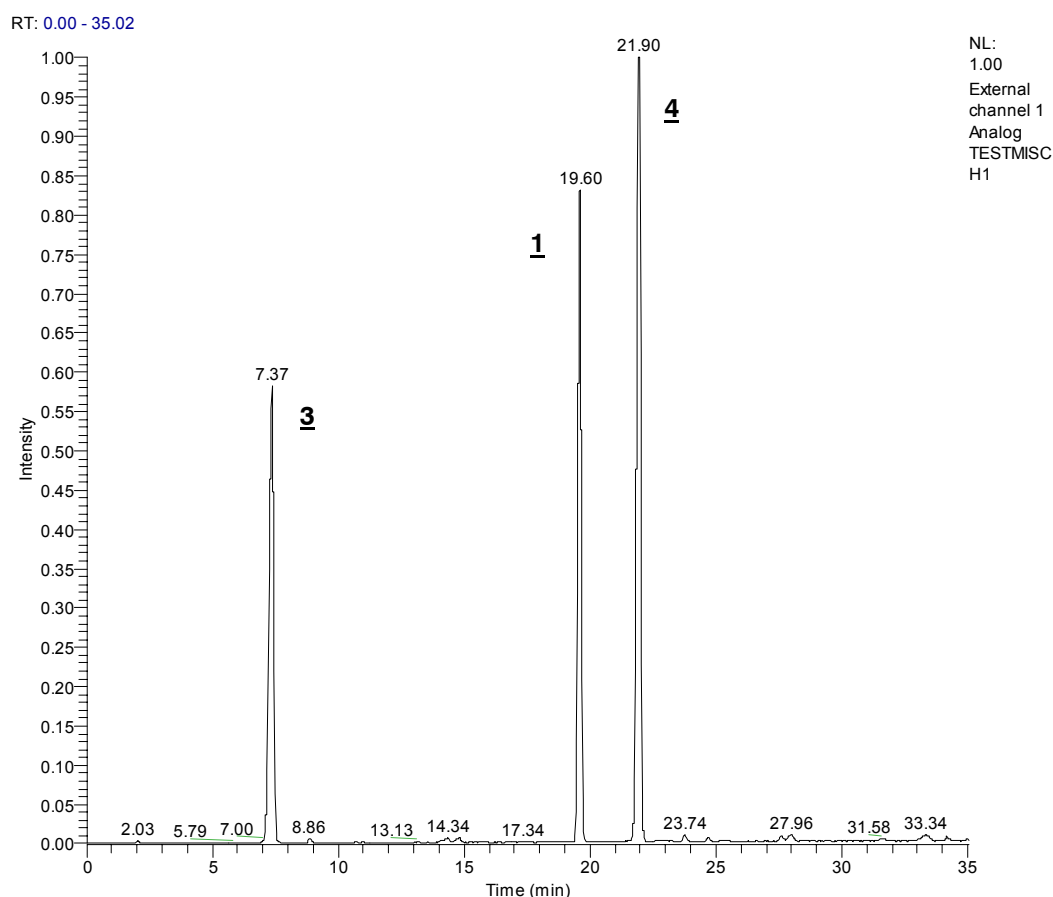


Abbildung 41: UV-Chromatogramm einer Mischung aus N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1**, 2-Mercaptobenzothiazol **2**, Benzothiazol **3** und 2,2'-Dibenzothiazylidisulfid **4** gelöst in Dioxan/Acetonitril; Zusatz von 0,017 mol/L Essigsäure und 0,001 mol/L Ammoniumacetat zum Elutionsmittel ($\lambda = 275$ nm).

Um Bedingungen zu finden, die auch die Detektion von Benzothiazol **3** und 2-Mercaptobenzothiazol **2** im Chromatogramm des Massenspektrometers gestatten, wird der mobilen Phase ein Ionisationshilfsmittel zugesetzt. Die Ionisationsbedingungen, d. h. die Ionisationszusätze zur mobilen Phase der Flüssigchromatographie, haben einen entscheidenden Einfluß auf die Qualität der Massenspektren und müssen so auf die Analyten abgestimmt sein, daß überhaupt eine Ionisierung und somit Detektion möglich ist.

Abbildung 41 zeigt das UV-Chromatogramm einer Lösung aus N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1**, 2-Mercaptobenzothiazol **2**, Benzothiazol **3** und 2,2'-Dibenzothiazylidisulfid **4** in Dioxan/Acetonitril. Die Chromatographie wurde hierbei mit einem Zusatz zum Elutionsmittel von 0,017 mol/L Essigsäure und 0,001 mol/L Ammoniumacetat durchgeführt.

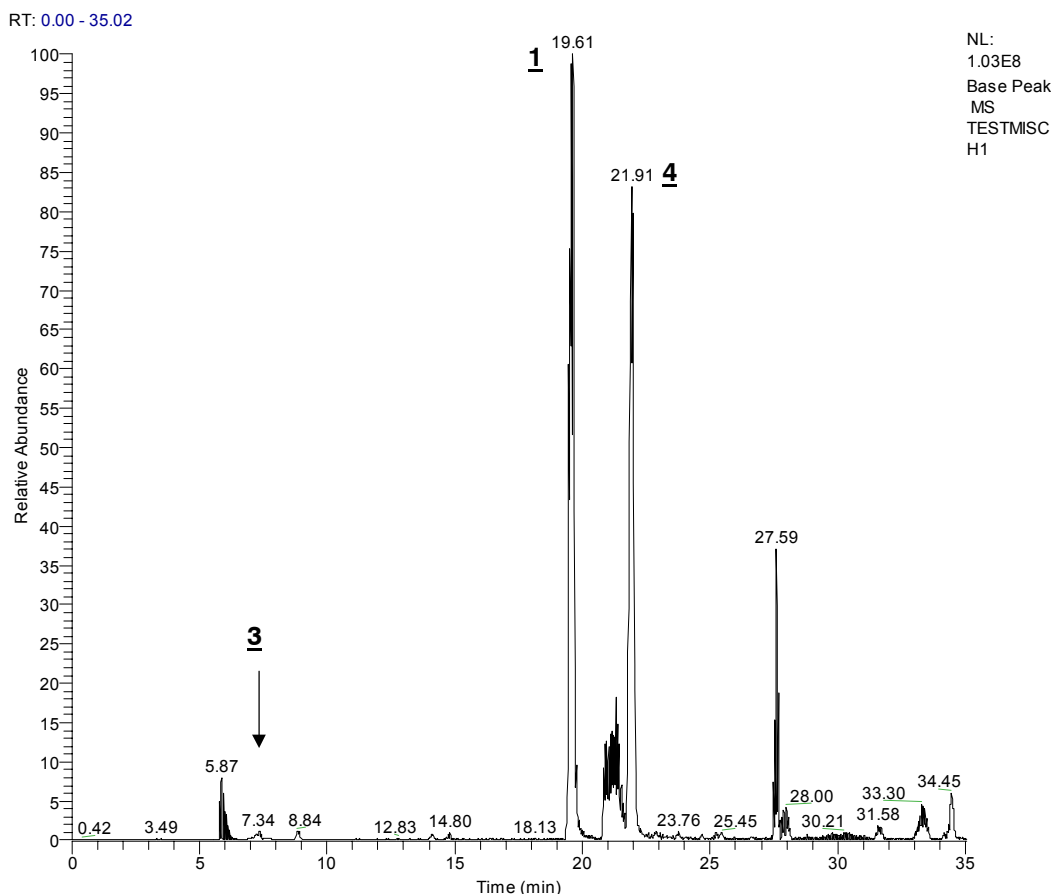


Abbildung 42: Ionenchromatogramm einer Mischung aus N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1**, 2-Mercaptobenzothiazol **2**, Benzothiazol **3** und 2,2'-Dibenzothiazylidisulfid **4** in Dioxan/Acetonitril; Zusatz von 0,017 mol/L Essigsäure und 0,001 mol/L Ammoniumacetat zum Elutionsmittel.

Im UV-Chromatogramm des Modellextrakts sind drei der eingesetzten Substanzen zu erkennen. Aufgrund der Retentionszeiten ist festzustellen, daß 2-Mercaptobenzothiazol 2 unter diesen Chromatographiebedingungen nicht mit dem UV-Detektor detektiert werden kann. Der Zusatz von Essigsäure und Ammoniumacetat zur mobilen Phase führt offensichtlich zu einer Reaktion des Analyten 2-Mercaptobenzothiazol 2. Denkbar ist hier die Oxidation des 2-Mercaptobenzothiazols 2 zum 2,2'-Dibenzothiazylidisulfid 4.

Mit Hilfe des gewählten Ionisationszusatzes können nun drei der eingesetzten Substanzen – Benzothiazol 3, N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid 1 und 2,2'-Dibenzothiazylidisulfid 4 – mit dem Massenspektrometer detektiert werden (s. Abbildung 42). Der Signalintensität des Benzothiazols 3 ist jedoch auch mit dem gewählten Ionisationszusatz schlecht.

Der Ionisationszusatz zur mobilen Phase führt also zu einer teilweise verbesserten Ionisierung der eingesetzten Substanzen und somit zur Detektion dieser Moleküle im Massenspektrum. Allerdings kommt es zu Reaktionen der Analyten, die unerwünscht sind, da sie deren weitere Detektion im UV und MS ausschließen bzw. Sekundärprodukte bilden, die nicht in der ursprünglichen Analytlösung vorhanden waren und so das Ergebnis verfälschen bzw. die Interpretation erschweren. Um diese Reaktionen zu vermeiden und die Analyten in möglichst unveränderter Form zu detektieren, wird für die weiteren Untersuchungen der Vulkanisatextrakte auf den Zusatz von Ionisationshilfsmitteln verzichtet. Aus der Kombination von UV-Detektor und Massenspektrometer können ausreichende Informationen über das Elutionsverhalten und die Retentionszeiten der Analyten gewonnen werden.

Für die Identifizierung sind jeweils über Standards zu erstellende Referenzspektren unverzichtbar, da keine taugliche Bibliothek von Spektren kommerziell zur Verfügung steht. Dies hat seinen Grund in dem hohen Einfluß der gewählten Ionisations- und Fragmentierungsbedingungen der Methode. Eine Standardisierung ist außerordentlich schwierig.

Die Referenzspektren des untersuchten Beschleunigers N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid 1 und dessen Hauptprodukte bei der Vernetzungsreaktion (2-Mercaptobenzothiazol 2, Benzothiazol 3 und 2,2'-Dibenzothiazylidisulfid 4) sind im Anhang (S. 120) zu finden.

5.3 HPLC-MS-Analyse der CBS-Vulkanisatextrakte

Zur Identifizierung der löslichen Reaktionsprodukte, die während der Bildung der Netzknotenvorstufen und der Vernetzungsreaktion mit N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1** und Schwefel entstehen und die Aufschluß über die Art der Vernetzungsreaktion geben können, wurde ein EV-System ausgewählt. Durch die hohe Dosierung des Beschleunigers in der Mischung (vgl. Tabelle 4) ist die Konzentration der beschleunigerhaltigen Reaktionsprodukte im Extrakt höher als bei der niedrigeren Dosierung eines semi-EV- oder CV-Systems.

Tabelle 4: Rezeptur des untersuchten EV-Systems.

Mischungsbestandteil	mol·cm ⁻³	phr
Naturkautschuk P10	3,0·10 ⁻⁶	100
Schwefel	3,0·10 ⁻⁴	1,1
N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid 1	1,2·10 ⁻⁴	3,6
Zinkoxid	2,7·10 ⁻⁴	2,5
Stearinsäure	3,1·10 ⁻⁵	1,0

Abbildung 43 zeigt das Ionenchromatogramm (oben) und das UV-Chromatogramm (unten) des Extrakts einer Vulkanisatprobe des untersuchten CBS-EV-Systems. Die Retentionszeiten des Ionenchromatogramms sind im Vergleich zu den Retentionszeiten des UV-Chromatogramms etwas verzögert. Diese Verzögerung in der Detektion ist auf Totvolumina zurückzuführen, da die beiden Detektoren sequentiell angeordnet, also sozusagen "in Reihe" geschaltet sind.

Die untersuchte Probe wurde mit einer Heizzeit von $t = 5$ min auf einen Vulkanisationszustand während der Inkubationsphase gebracht. Zu diesem Zeitpunkt hat die Vernetzung noch nicht eingesetzt, es werden aber bereits Netzknotenvorstufen gebildet. Der eingesetzte Beschleuniger N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1** mit einer Retentionszeit von $t_R = 32,9$ min (bezogen auf das UV-Chromatogramm, s. Abbildung 43, unten) zeigt den größten Chromatographie-Peak. Der ebenfalls Schwefel, der aufgrund seiner chemischen Stabilität nur ein Signal im UV-Detektor erzeugt, ist im gezeigten Chromatogramm mit einer Retentionszeit von $t_R > 50$ min hier abgeschnitten. Des weiteren können die bereits bekannten Reaktionsprodukte des Vernetzungssystems anhand ihrer

Retentionszeiten und der Referenzspektren identifiziert werden: 2-Mercapto-benzothiazol **2** ($t_R = 10,9$ min), Benzothiazol **3** ($t_R = 15,1$ min) und 2,2'-Dibenzo-thiazylidisulfid **4** ($t_R = 37,3$ min).

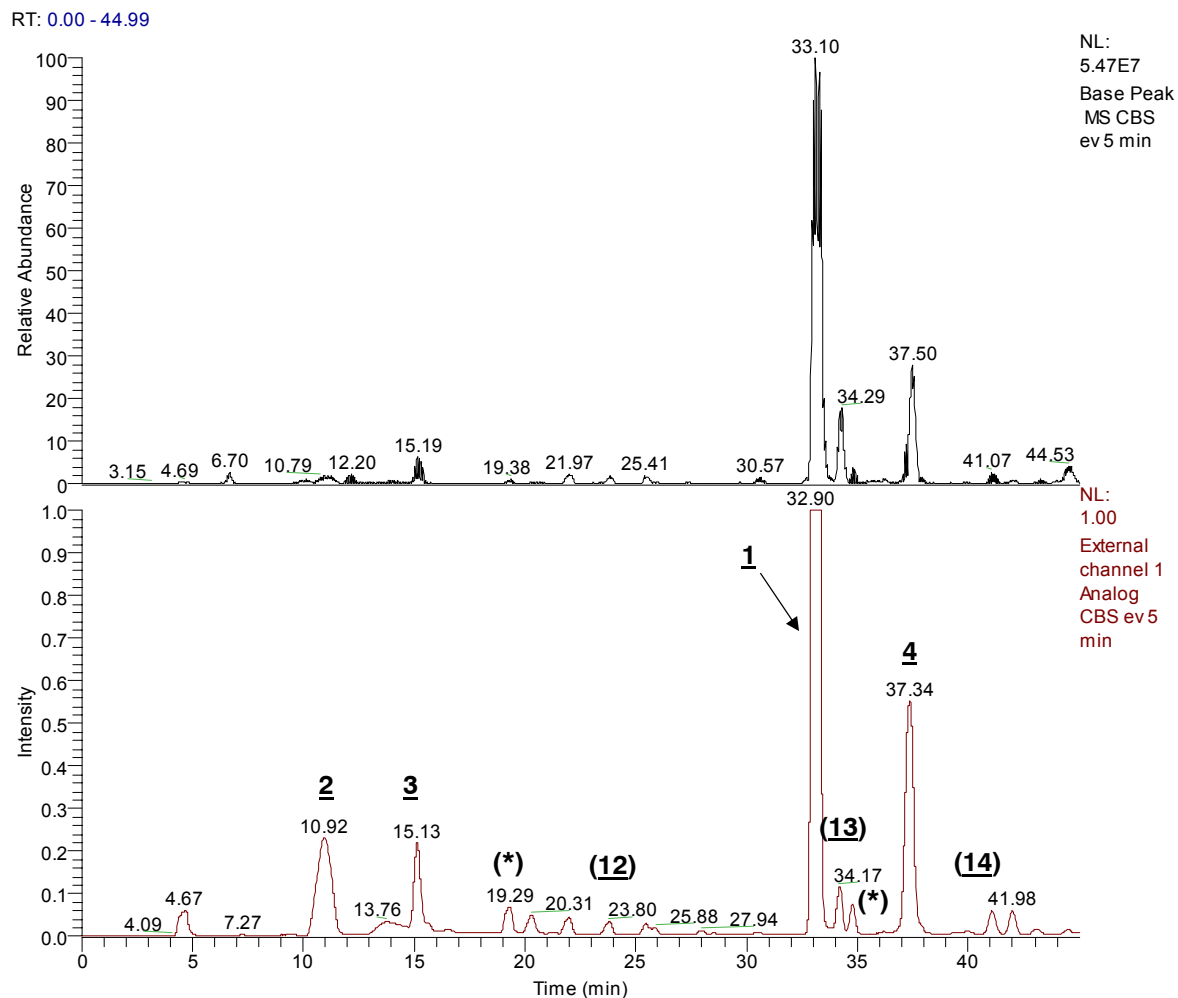


Abbildung 43: Ionenchromatogramm (oben) und UV-Chromatogramm (unten) des Extrakts des untersuchten CBS-EV-Systems; **1**, **2**, **3** u. **4** identifiziert; **(12)**, **(13)** u. **(14)** mit Strukturvorschlag, (*) benzothiazolhaltig.

Die restlichen Chromatographie-Peaks weisen auf Reaktionsprodukte bei der Bildung der Netzknotenvorstufen und der Vernetzungsreaktion hin. Die massenspektrometrische Analyse des Vulkanisatextrakts und die Fragmentierungen der Bestandteile des Extrakts sind im weiteren beschrieben. Für die Substanzen **12**, **13** und **14** lassen sich anhand der massenspektroskopischen Fragmentierungsmuster Strukturvorschläge machen. Die mit (*) gekennzeichneten Substanzen sind laut der MS/MS-Untersuchungen benzothiazolhaltig; die Qualität der vorliegenden Ergebnisse reichten jedoch nicht für einen stichhaltigen Struktur-

vorschlag aus. Der Vergleich der beiden Chromatogramme in Abbildung 43 zeigt eine unterschiedliche Signalintensität der einzelnen Analyten, was auf die unterschiedlich selektiven Detektionsprinzipien zurückzuführen ist.

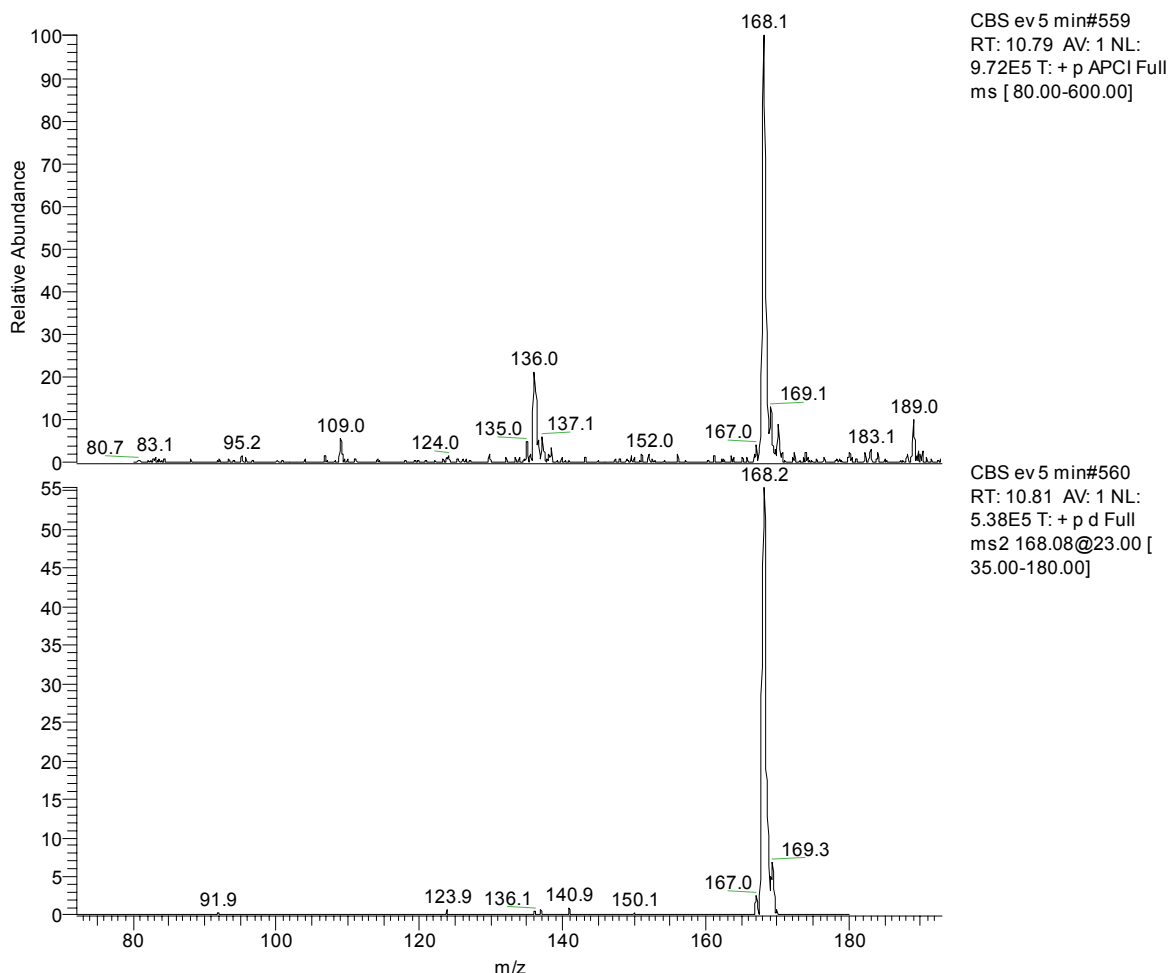


Abbildung 44: MS-Spektrum (oben) und MS/MS-Spektrum (unten) des Chromatographie-Peaks bei einer Retentionszeit von $t_R = 10,8$ min; identifiziert als 2-Mercaptobenzothiazol 2.

Die während der Inkubationsphase der Vernetzungsreaktion entstehenden beschleunigerhaltigen Substanzen sind alle schwefelhaltig und haben daher bei der gewählten Wellenlänge von $\lambda = 275$ nm im UV-Detektor eine gute Signalintensität.

Abbildung 44 zeigt das MS-Spektrum (oben) und MS/MS-Spektrum (unten) des Chromatographie-Peaks bei einer Retentionszeit von $t_R = 10,8$ min. Das Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 168$ (MH^+) und der Vergleich mit den

Referenzspektren der untersuchten Standards (s. Anhang, S. 120) ergibt, daß die Spektren dem 2-Mercaptobenzothiazol 2 zuzuordnen sind.

Abbildung 45 zeigt die mögliche Fragmentierung des protonierten 2-Mercaptobenzothiazols 2 mit den Fragmentationen $m/z = 136$, $m/z = 124$ und $m/z = 92$. Die Entstehung des Fragmentions mit dem Masse/Ladungsverhältnis $m/z = 136$ kann mit der Abspaltung eines Schwefelatoms zu einem protonierten Benzothiazol 3 als Tochterion erklärt werden. Das Fragmention mit dem Masse/Ladungsverhältnis $m/z = 124$ ist auf die Öffnung des Thiazylrings mit anschließender α -Spaltung zurückzuführen. Auch das Fragmention mit dem Masse/Ladungsverhältnis $m/z = 92$ ist das Produkt der Öffnung des Thiazylrings. Allerdings kommt es hierbei zu einer Abspaltung des Phenylrings.

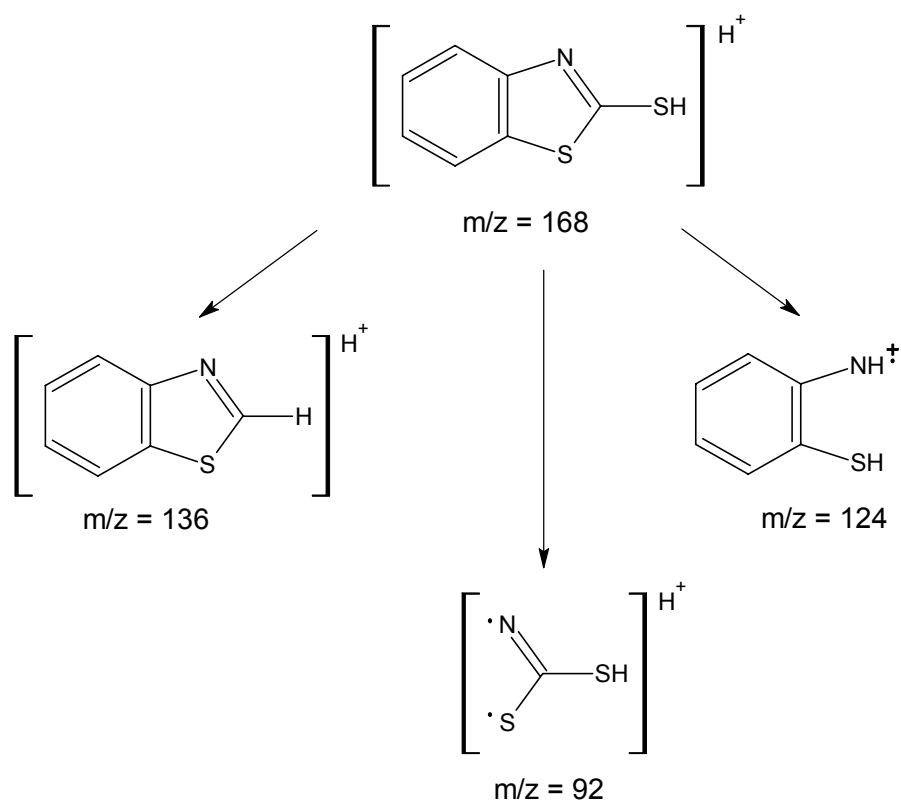


Abbildung 45: Fragmentierung des protonierten 2-Mercaptobenzothiazols 2.

In Abbildung 46 sind die Spektren des Chromatographie-Peaks mit einer Retentionszeit von $t = 15,2$ min zu sehen. Das MS-Spektrum (oben) zeigt ein Molekülion mit einem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 136$. Das MS/MS-Spektrum (unten) ergibt, daß dieses Molekülion bei der in diesem Chromatographie-Lauf eingestellten Anregungsenergie keine Fragmentationen bildet. Die Retentionszeit und das Masse/Ladungsverhältnis lassen darauf schließen, daß es

sich bei dieser Substanz um das protonierte Benzothiazol **3** handelt (vgl. Abbildung 47). Benzothiazol **3** ist ein bekanntes Reaktionsprodukt des eingesetzten Beschleunigers N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1**. Die massenspektrometrische Untersuchung des Benzothiazols **3** als Standard ergibt, daß es sehr schwierig ist, stabile Fragmentationen zu bilden, d. h. die Masse des protonierten Moleküls ist neben der Retentionszeit einziges Kriterium.

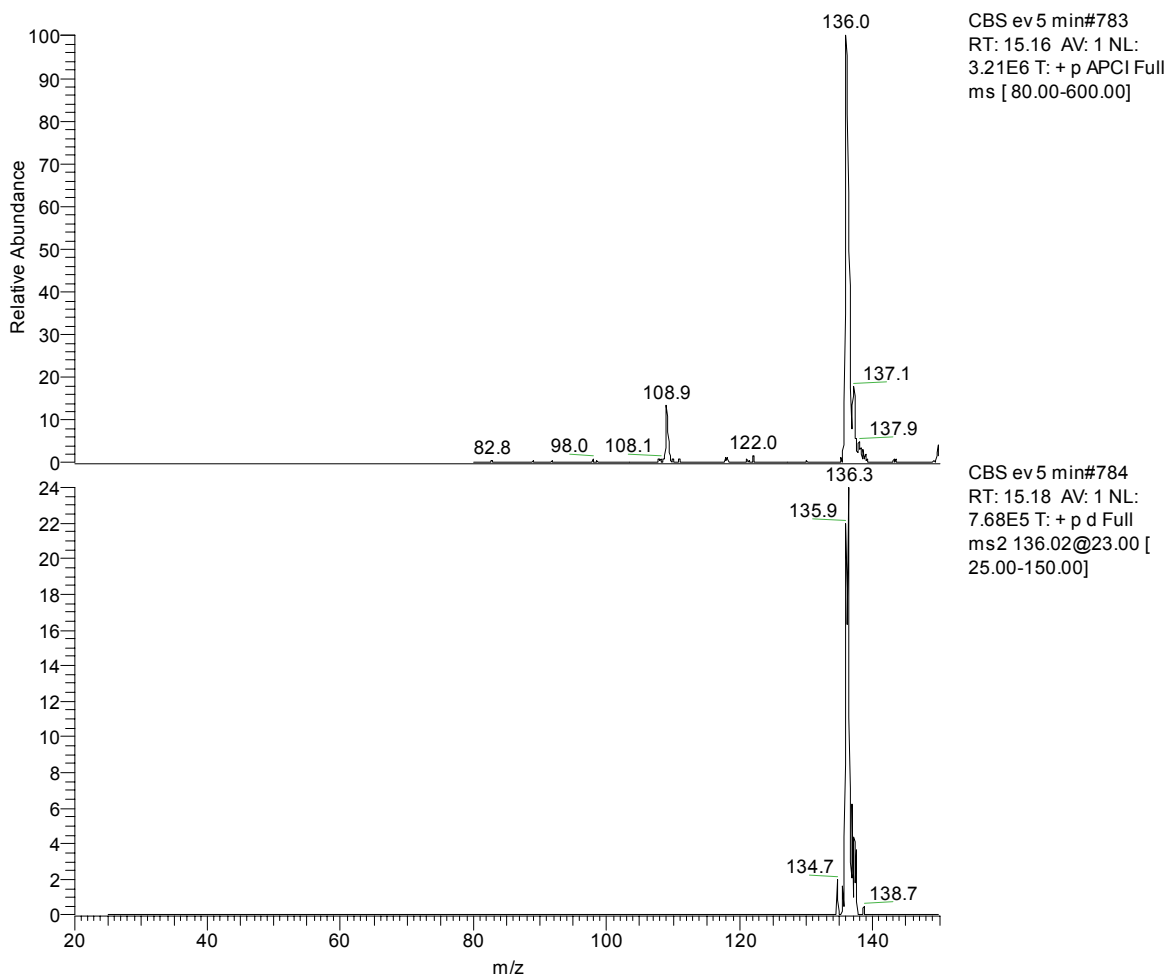


Abbildung 46: MS-Spektrum (oben) und MS/MS-Spektrum (unten) des Chromatographie-Peaks bei einer Retentionszeit von $t_R = 15,2$ min; identifiziert als Benzothiazol **3**.

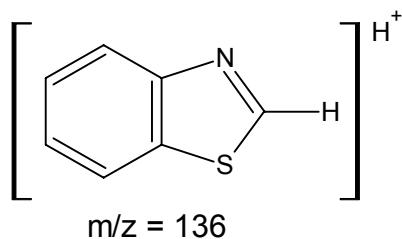


Abbildung 47: Struktur des protonierten Benzothiazols **3**.

Abbildung 48 (oben) zeigt das MS-Spektrum des Chromatographie-Peaks bei einer Retentionszeit von $t_R = 19,3$ min. Das Molekölion der Substanz hat ein Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 270$, sowie schwächere Fragmente mit $m/z = 221$ und $m/z = 180$, die bereits ohne selektive Anregung entstehen.

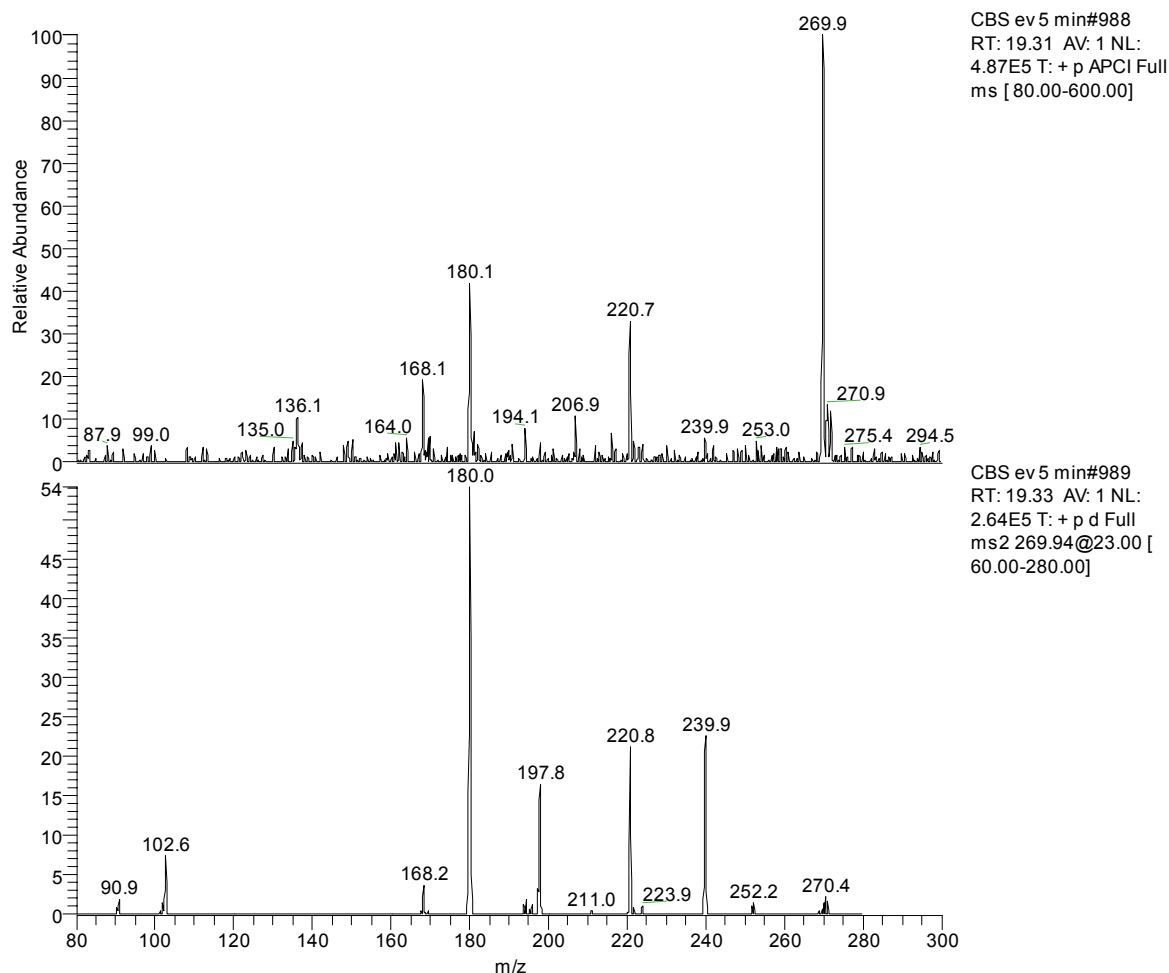


Abbildung 48: MS-Spektrum (oben) und MS/MS-Spektrum (unten) des Chromatographie-Peaks bei einer Retentionszeit von $t_R = 19,3$ min.

Die Fragmentierung (s. Abbildung 48, unten) ergibt deutliche Signale für die Ionen mit den Masse/Ladungsverhältnissen von $m/z = 240$, $m/z = 221$, $m/z = 198$, $m/z = 180$, $m/z = 168$ und $m/z = 103$. Die Fragmentionen mit den Masse/Ladungsverhältnissen von $m/z = 198$, $m/z = 180$ und $m/z = 168$ sind aus den anderen MS/MS-Spektren bekannt und können den in Abbildung 49 gezeigten Strukturen zugeordnet werden. Besonders das als Fragmentation entstehende protonierte 2-Mercaptobenzothiazol **2** ($m/z = 168$) deutet auf eine benzothiazolhaltige Substanz und somit auf ein Produkt aus der Vernetzungsreaktion hin. Zur vollständigen Aufklärung der Struktur sind weitere Analysen nötig.

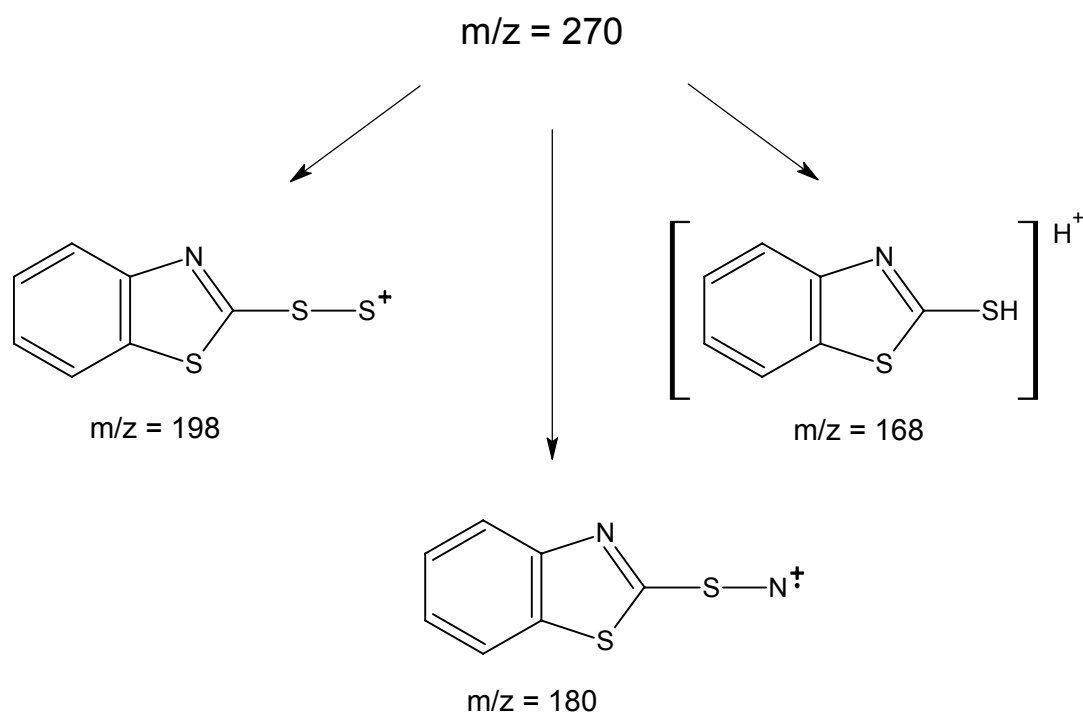


Abbildung 49: Mögliche Fragmentierung der unbekannten Substanz mit einem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 270$.

Das Molekülion der Substanz, die bei einer Retentionszeit von $t = 23,8$ min eluiert, hat ein Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 200$ (vgl. Abbildung 50, oben). Das MS/MS-Experiment ergibt bei den gewählten Anregungsbedingungen nur eine geringe Fragmentierung (vgl. Abbildung 50, unten).

Es bilden sich Fragmentionen mit den Masse/Ladungsverhältnissen von $m/z = 167$, $m/z = 124$ und $m/z = 118$. Ein großer Teil der Molekülionen bleibt jedoch unfragmentiert. Abbildung 51 zeigt die möglichen Strukturformeln des

Molekülions und zweier Fragmentationen. Da im Fragmentierungsspektrum ein Ion mit dem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 167$ detektiert wurde, welches dem Radikalkation des 2-Mercaptobenzothiazol **2** zuzuordnen ist, kann darauf geschlossen werden, daß es sich bei dem gesuchten Molekül mit dem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 200$ um eine benzothiazolhaltige Substanz handelt. Auch das Fragmentation mit dem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 124$ ist aus dem Fragmentierungsspektrum des 2-Mercaptobenzothiazols **2** bekannt (s. Abbildung 44 (unten) und Abbildung 45). Aus der Fragmentierung und dem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 200$ ergibt sich das protonierte 2-Benzothiazylhydrogendisulfid **12** (s. Abbildung 51) als eine Substanz, die im frühen Stadium der Vernetzungsreaktion gebildet wird.

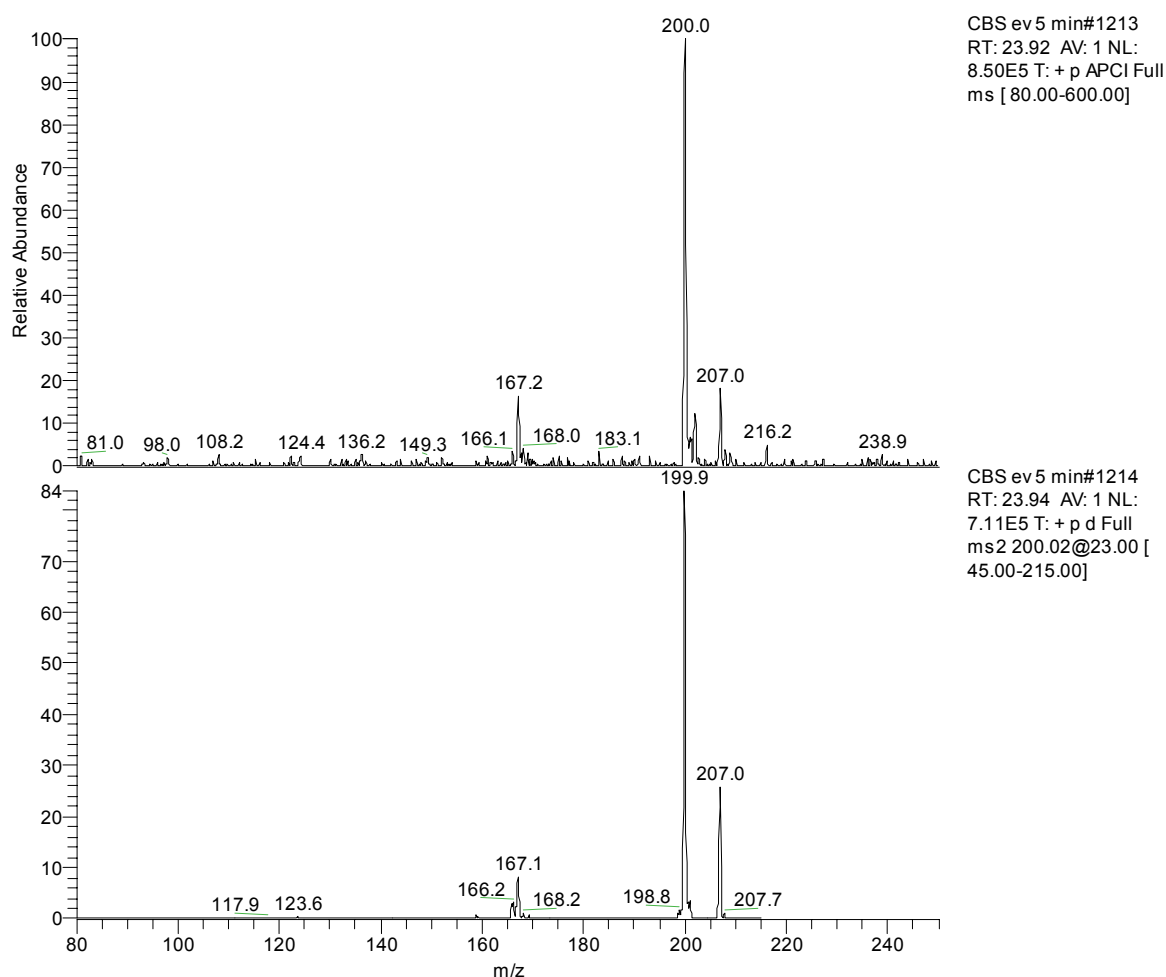


Abbildung 50: MS-Spektrum (oben) und MS/MS-Spektrum (unten) des Chromatographie-Peaks bei einer Retentionszeit von $t_R = 23,8$ min; vorgeschlagene Struktur: 2-Benzothiazylhydrogendisulfid **12**.

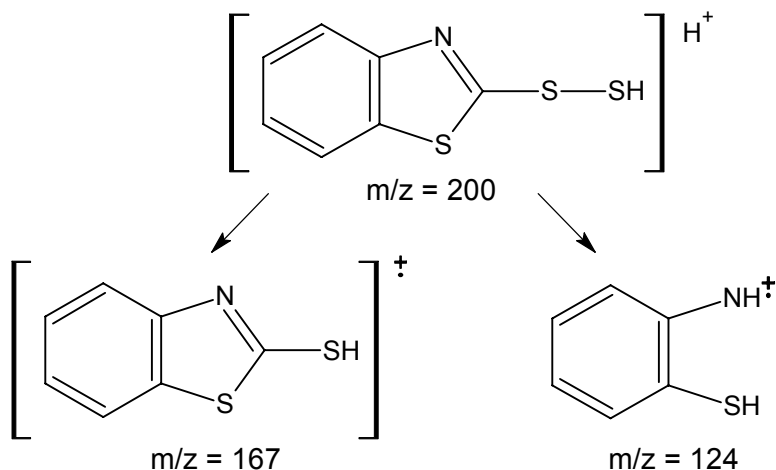


Abbildung 51: Fragmentierung des protonierten 2-Benzothiazylhydrogen-disulfids **12**.

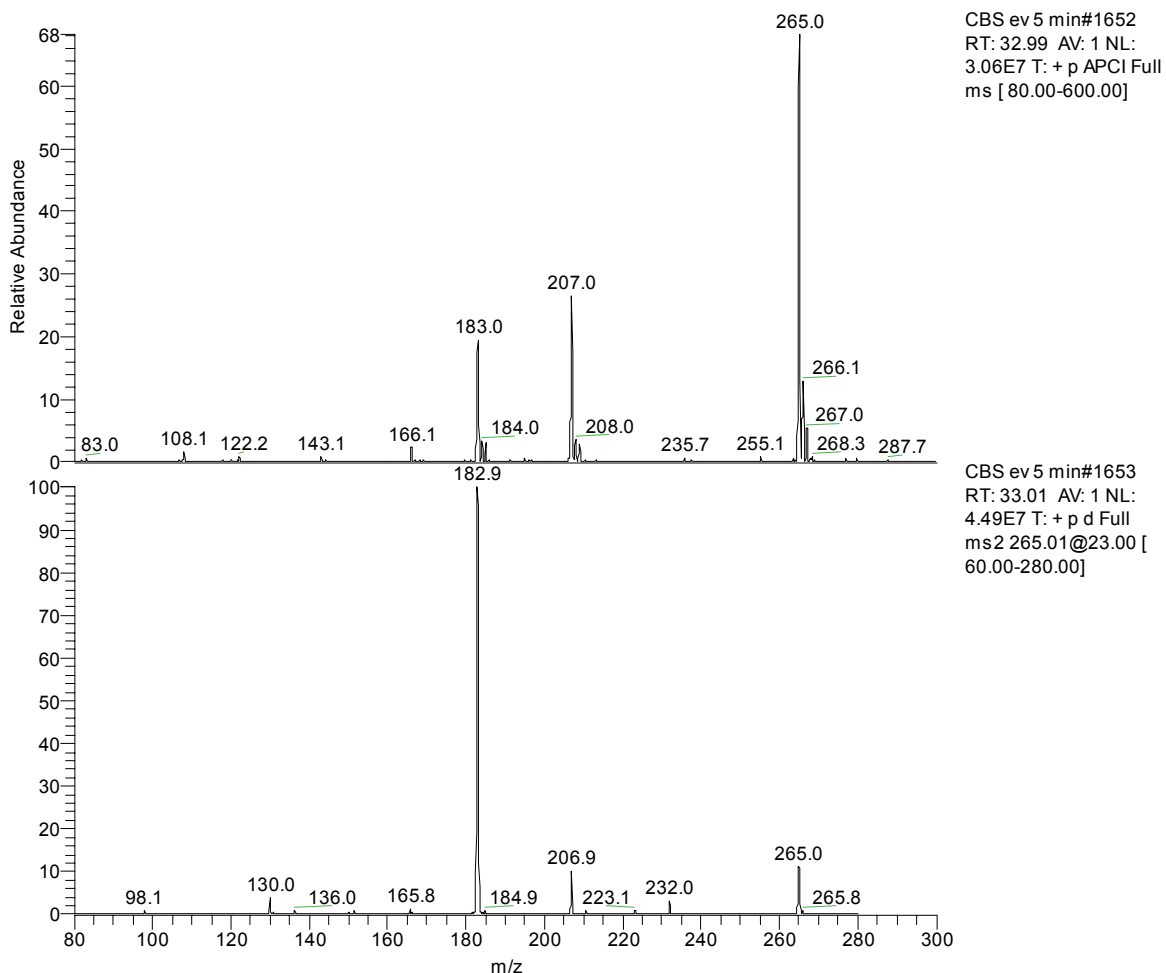


Abbildung 52: MS-Spektrum (oben) und MS/MS-Spektrum (unten) des Chromatographie-Peaks bei einer Retentionszeit von $t_R = 33,1$ min; identifiziert als N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamids **1**.

Die Spektren der Abbildung 52 des Chromatographie-Peaks bei einer Retentionszeit von $t_R = 33,1$ min sind durch Vergleich mit den Referenzspektren eindeutig zuzuordnen. Bei der gesuchten Substanz handelt es sich um den eingesetzten Beschleuniger N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid 1.

Abbildung 53 zeigt die mögliche Fragmentierung des N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamids 1. Die Fragmentationen mit den Masse/Ladungsverhältnissen $m/z = 136$ und $m/z = 166$, die im MS/MS-Spektrum (Abbildung 52, unten) nur in geringer relativer Häufigkeit auftreten, können mit den bekannten Molekülionen der Benzothiazols 3 und 2-Mercaptobenzothiazols 2 erklärt werden. Das protonierte (Thioxoamino)cyclohexan ($m/z = 130$) entsteht durch α -Spaltung des N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid 1. Das protonierte 2-(Aminothio)benzothiazol ($m/z = 183$) ist das Produkt einer γ -Spaltung.

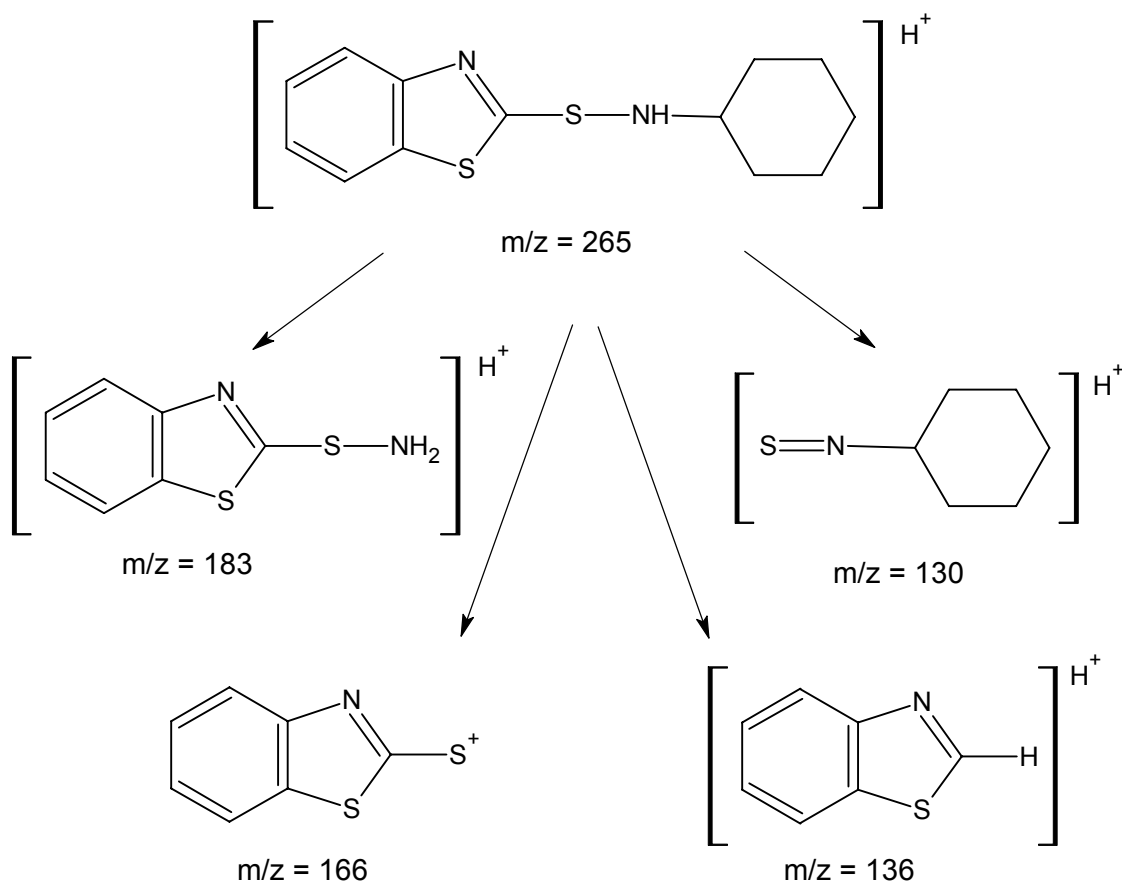


Abbildung 53: Fragmentierung des protonierten N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamids 1.

Abbildung 54 (oben) zeigt für den Analyten mit der Retentionszeit $t_R = 34,3$ min ein Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 301$.

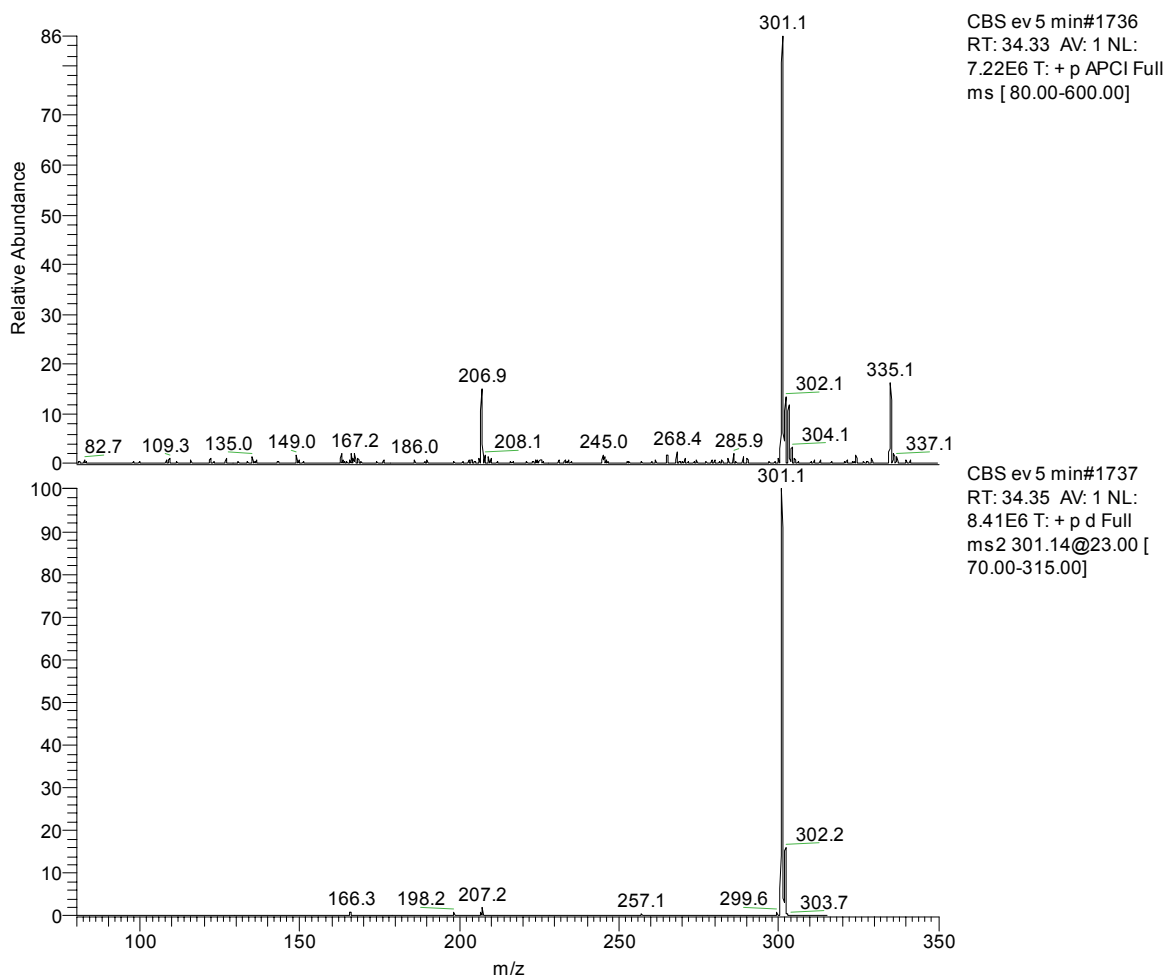


Abbildung 54: MS-Spektrum (oben) und MS/MS-Spektrum (unten) des Chromatographie-Peaks bei einer Retentionszeit von $t_R = 34,3$ min; vorgeschlagene Struktur: 2,2'-Dibenzothiazylmonosulfid **13**.

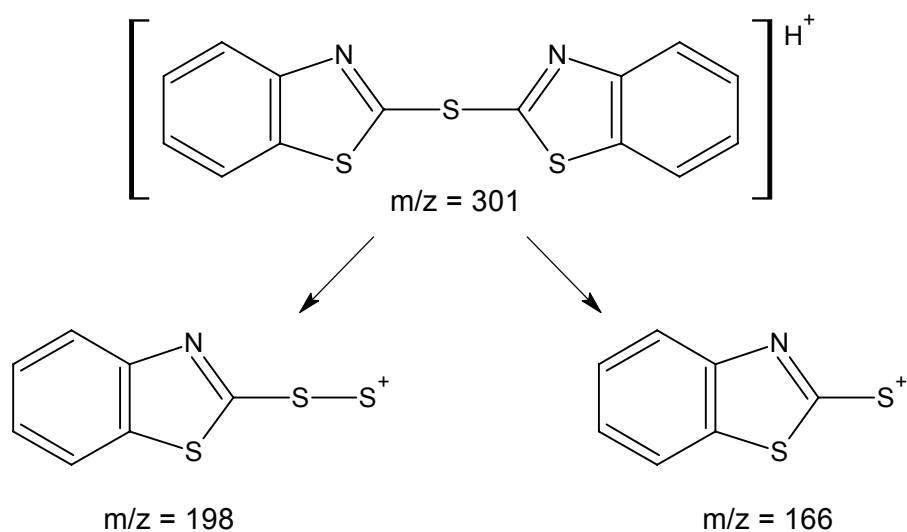


Abbildung 55: Fragmentierung des protonierten Dibenzothiazylmonosulfid **13**.

Abbildung 54 (unten) zeigt, daß die Substanz mit einem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 301$ bei den vorliegenden Anregungsbedingungen nur einer geringen Fragmentierung unterliegt. Es bilden sich Fragmentationen mit den Masse/Ladungsverhältnissen von $m/z = 257$, $m/z = 207$, $m/z = 198$ und $m/z = 166$. Alle diese Fragmentationen sind auch bei der Fragmentierung des protonierten 2,2'-Dibenzothiazylidisulfids **4** detektierbar (s. Abbildung 58). Dieses und der Massenunterschied von $m = 32$ u, welcher einem Schwefelatom entspricht, lassen auf das 2,2'-Dibenzothiazylmonosulfid als in Abbildung 54 detektierte Substanz schließen. Das Fragmentation mit dem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 198$ kann mit dem Sulfoniumion des 2-Benzothiazylhydrogendisulfids **12** und das Fragmentation mit dem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 166$ mit dem Sulfoniumion des 2-Mercaptobenzothiazols **2** erklärt werden (Abbildung 55).

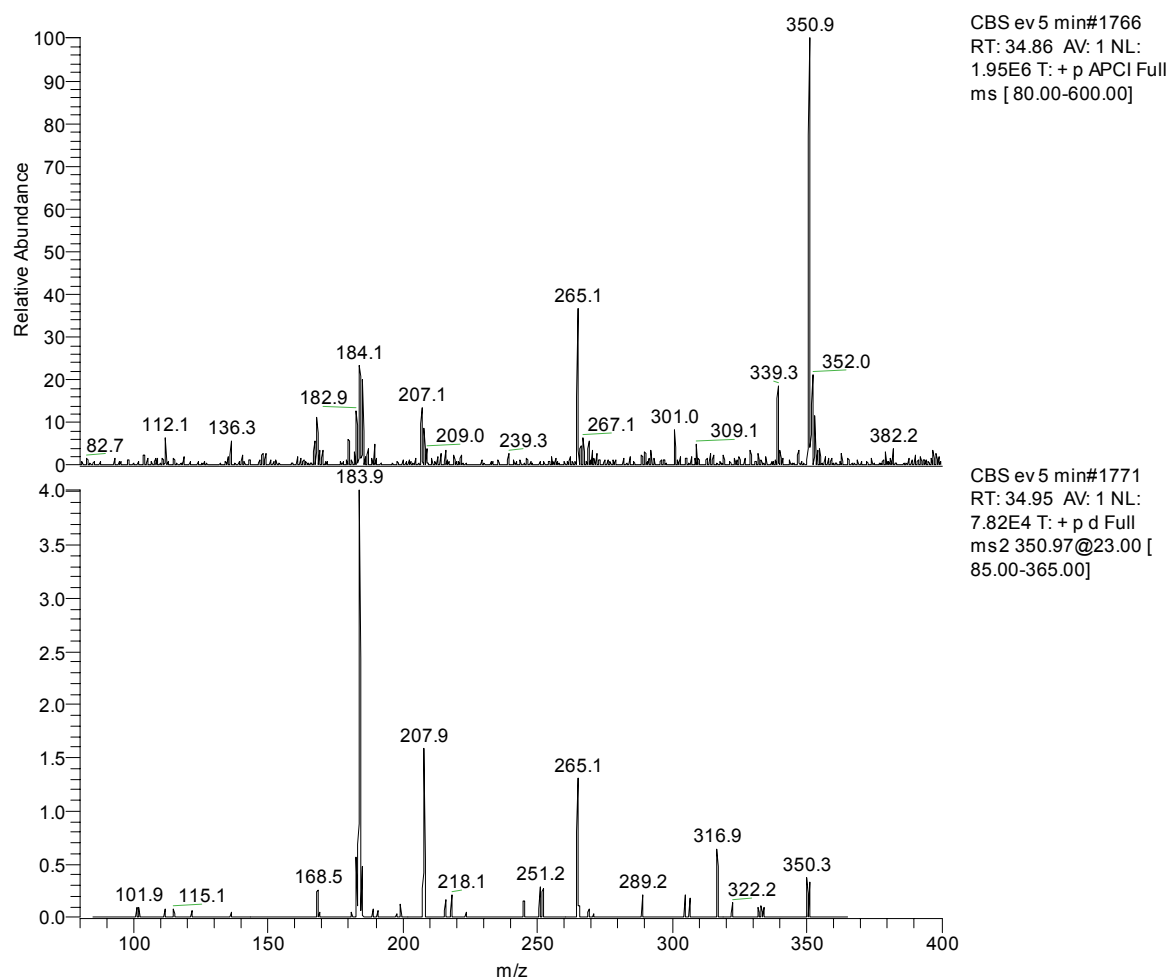


Abbildung 56: MS-Spektrum (oben) und MS/MS-Spektrum (unten) des Chromatographie-Peaks bei einer Retentionszeit von $t_R = 34,9$ min.

In Abbildung 56 ist das MS-Spektrum (oben) und das massenspektroskopische Fragmentierungsmuster (unten) einer nicht identifizierten Substanz mit einer Retentionszeit von $t_R = 34,9$ min gezeigt. Das Molekülion hat ein Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 351$. Das MS/MS-Experiment ergibt intensive Signale für die Fragmentationen mit den Masse/Ladungsverhältnissen von $m/z = 265$, $m/z = 208$ und $m/z = 184$, die aus den Fragmentierungsspektren der Referenzsubstanzen (N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1**, 2-Mercaptobenzothiazol **2** und 2,2'-Di-benzothiazylsulfid **4**) bekannt sind. Für die ebenfalls bekannten Fragmentationen mit $m/z = 168$, $m/z = 199$ und $m/z = 333$ ist die Intensität relativ gering. Abbildung 57 zeigt die dazugehörigen Strukturformeln.

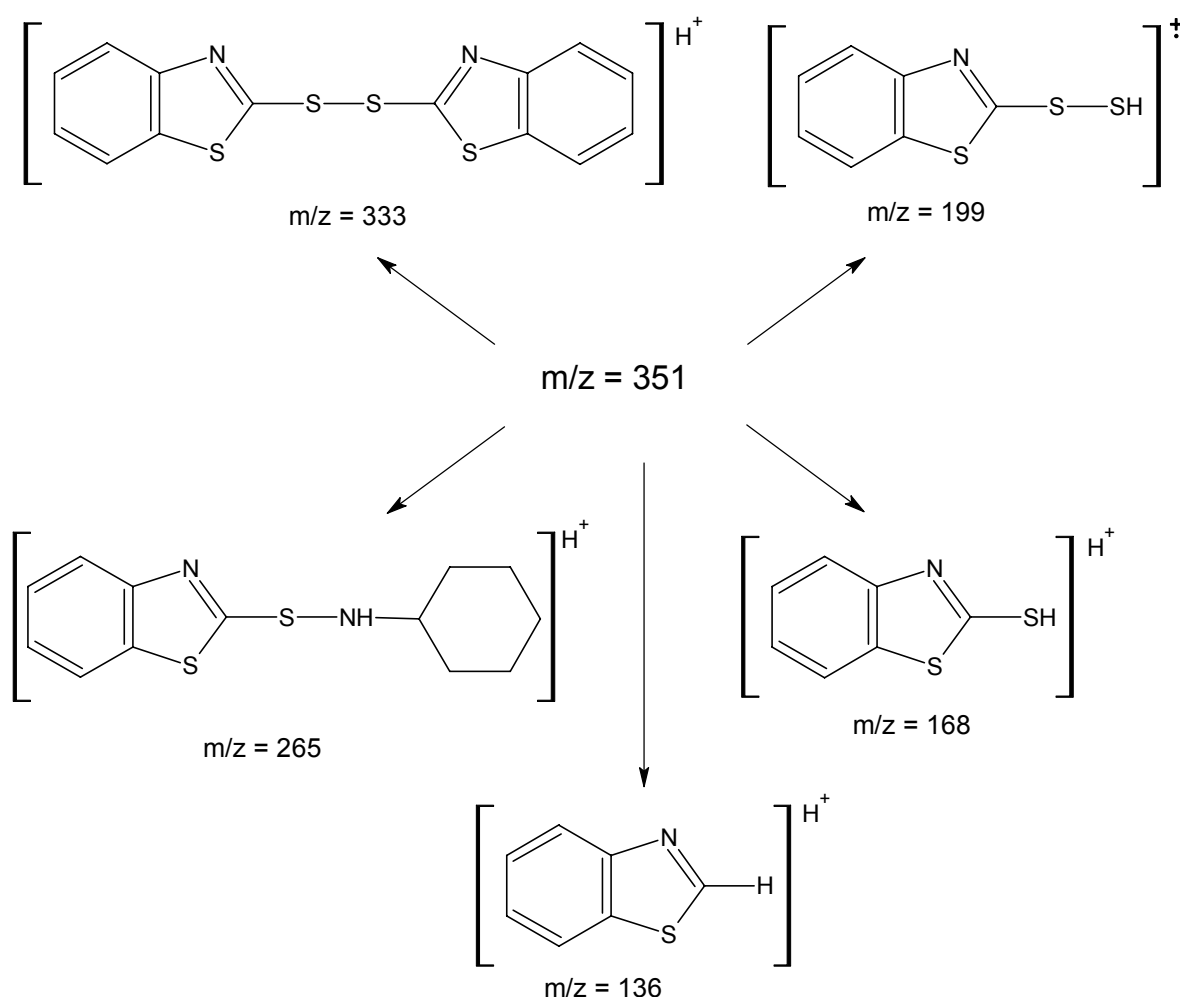


Abbildung 57: Fragmentierung der gesuchten Substanz mit dem Masse/Ladungsverhältnis $m/z = 351$.

Wie bei der Substanz mit dem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 270$, weisen die detektierten Fragmentionen auf eine benzothiazolhaltige Substanz hin. Für die Aufklärung der Struktur sind weitere Untersuchungen notwendig.

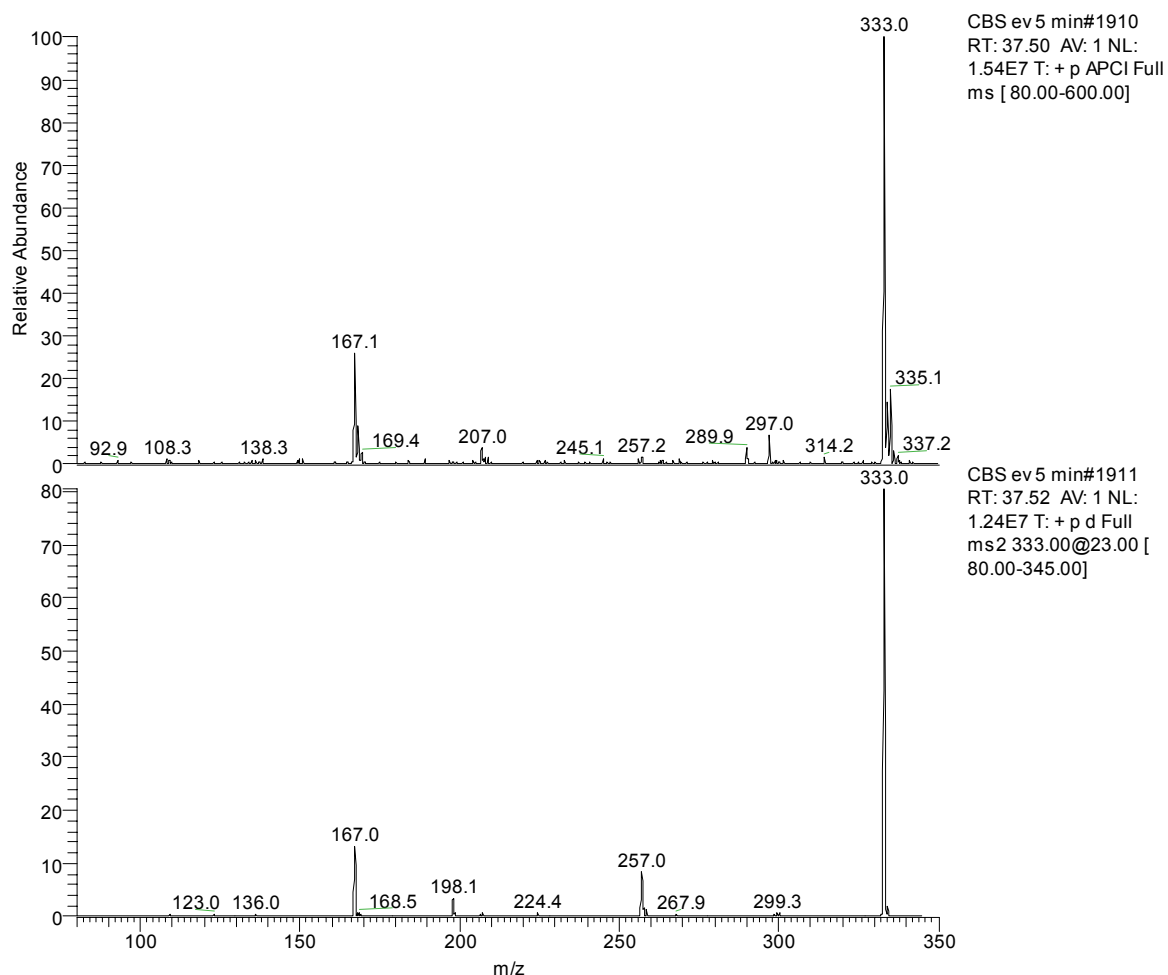


Abbildung 58: MS-Spektrum (oben) und MS/MS-Spektrum (unten) des Chromatographie-Peaks bei einer Retentionszeit von $t_R = 37,5$ min; identifiziert als 2,2'-Dibenzothiazylidisulfid **4**.

Die aufgenommenen Spektren der Substanz mit einer Retentionszeit von $t_R = 37,5$ min zeigt die Abbildung 58. Der Vergleich mit den Referenzspektren und die Retentionszeit identifiziert diese Substanz mit einem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 333$ als 2,2'-Dibenzothiazylidisulfid **4**. Die Fragmentierung (s. Abbildung 58, unten) ergibt Fragmentionen mit $m/z = 167$ und $m/z = 257$. Das Molekülion ($m/z = 333$) ergibt ein Signal mit hoher Intensität, die Fragmentierung ist unvollständig bei den gewählten Anregungsbedingungen. Schwache Signale ergeben sich unter anderem für die Fragmentionen mit den Masse/Ladungs-

verhältnissen von $m/z = 198$ und $m/z = 136$. Abbildung 59 zeigt die möglichen Strukturen der Fragmentationen.

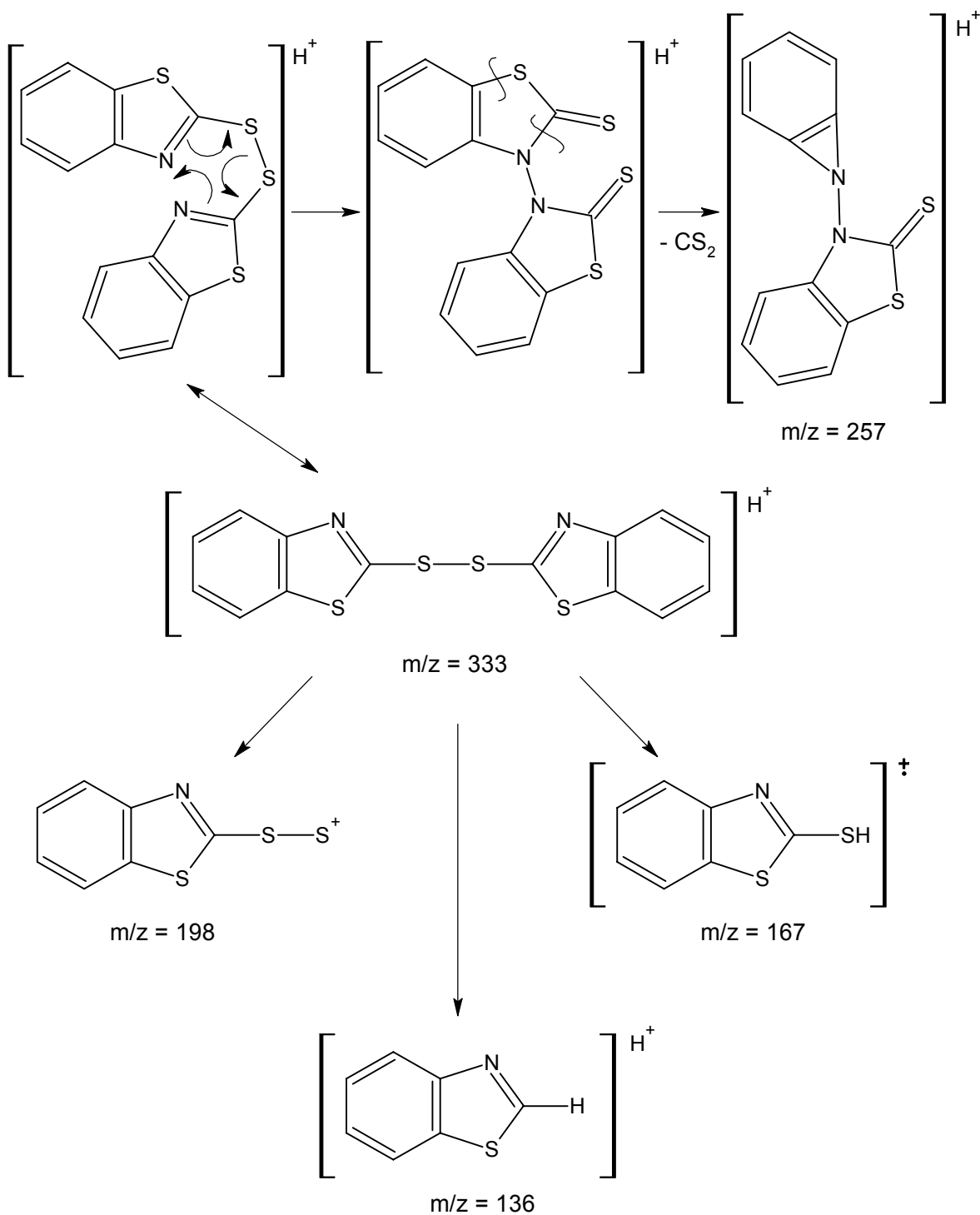


Abbildung 59: Fragmentierung des protonierten 2,2'-Dibenzothiazylidisulfids **4**.

Das Fragmentation mit dem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 257$ ist mit der Abspaltung von Kohlenstoffdisulfid zu erklären. Diese Abspaltung ist naheliegend, da das 2-Mercaptobenzothiazol 2 - als Grundkörper des 2,2'-Dibenzothiazolyldisulfids 4 – das Produkt der Reaktion von Anilin mit Kohlenstoffdisulfid ist. Der Abspaltung des Kohlenstoffdisulfids geht eine Umlagerung über einen 6-gliedrigen Übergangszustand voran (s. Abbildung 59, oben). Die Entstehung der weiteren Fragmentationen ist über eine α -Spaltung der Schwefel-Kohlenstoff-Bindung zum Sulfoniumion des 2-Benzothiazylhydrogendisulfids 12 ($m/z = 198$) bzw. zum protonierten Benzothiazol 3 ($m/z = 136$) zu erklären. Die β -Spaltung der Schwefel-Schwefelbindung ergibt das Radikalkation des 2-Mercaptobenzothiazols 2 ($m/z = 167$).

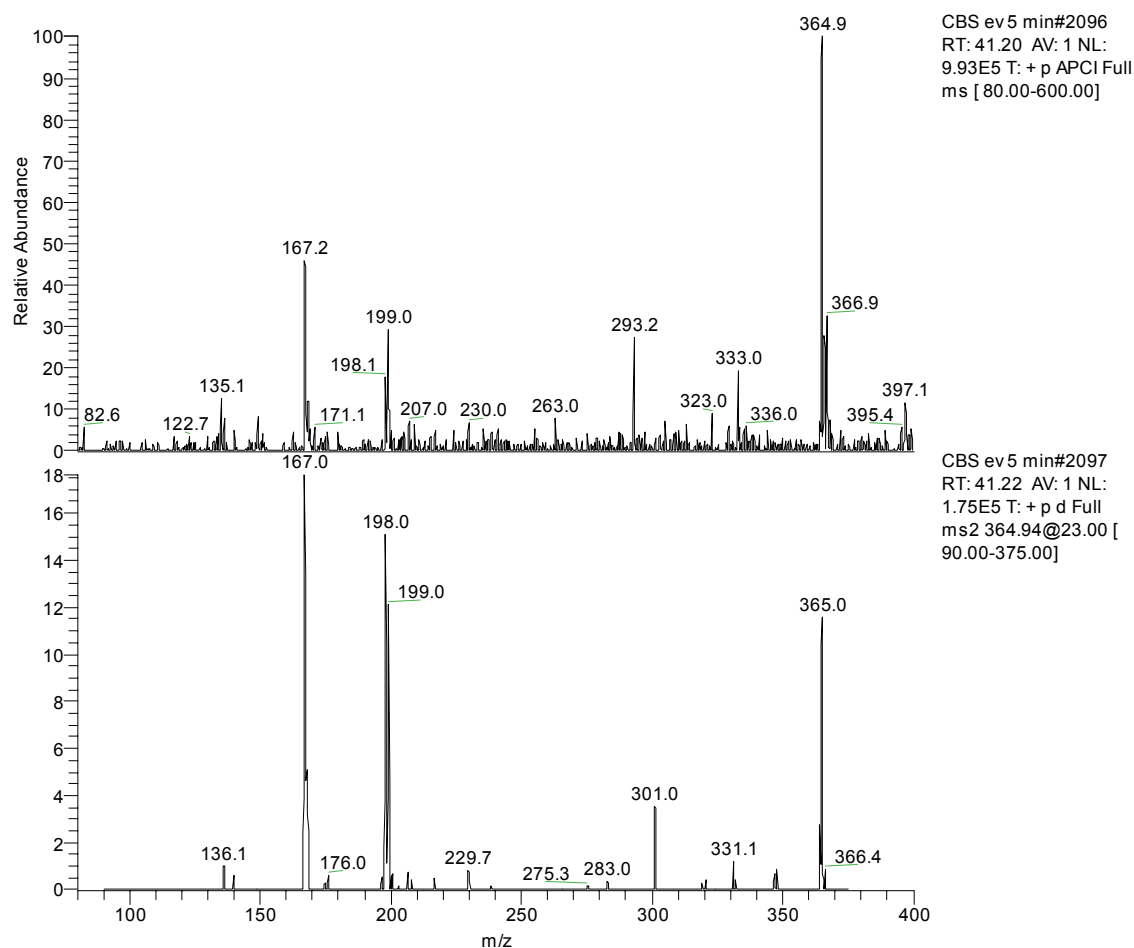


Abbildung 60: MS-Spektrum (oben) und MS/MS-Spektrum (unten) des Chromatographie-Peaks bei einer Retentionszeit von $t_R = 41,1$ min; vorgeschlagene Struktur: 2,2'-Dibenzothiazyltrisulfid 14.

Das MS-Spektrum der Substanz mit einer Retentionszeit von $t_R = 41,1$ min ergibt ein Molekülion mit dem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 365$ (Abbildung 60,

oben). Bei dieser Substanz liegt wieder eine Massendifferenz von $m = 32$ u (entspricht einem Schwefelatom) zum 2,2'-Dibenzothiazolyldisulfid **4** vor.

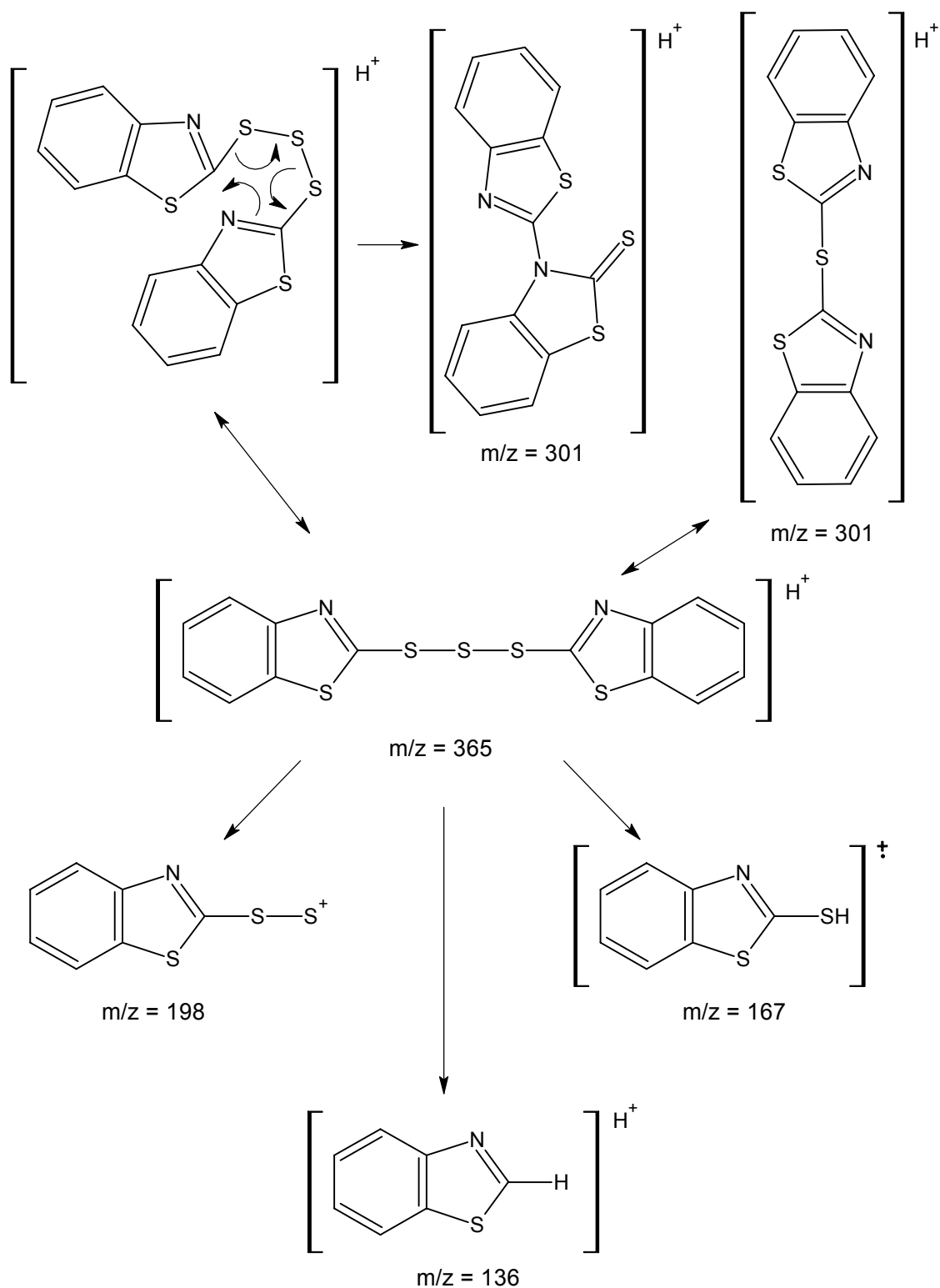


Abbildung 61: Fragmentierung des protonierten 2,2'-Dibenzothiazyltrisulfids **14**.

Diese Massendifferenz und die bereits bekannten Fragmentationen mit den Masse/Ladungsverhältnissen von $m/z = 301$, $m/z = 198$, $m/z = 167$ und $m/z = 136$ (Abbildung 60, unten) lassen auf die Struktur des 2,2'-Dibenzothiazyltrisulfids **14** schließen. In Abbildung 61 sind die Strukturformeln der Fragmentationen gezeigt. Das Fragmentation mit $m/z = 301$ – das protonierte 2,2'-Dibenzothiazylmonosulfid **12** – kann durch zwei Entstehungsmechanismen erklärt werden. Zum einen ist eine Umlagerung über einen 6-gliedrigen Übergangszustand mit anschließender Abspaltung zweier Schwefelatome denkbar. Zum anderen sind Umlagerungs- und Abspaltungsreaktionen längerer Schwefelketten unter Beibehaltung der Linearität des Moleküls aus der Schwefelchemie bekannt [152]. Die Massendifferenz von $m = 64$ u weist auf jeden Fall auf den Verlust zweier Schwefelatome hin. Die Entstehung der Fragmentationen mit $m/z = 198$ und $m/z = 136$ ist wie bei der Fragmentierung des 2,2'-Dibenzothiazolyldisulfids **2** mit einer α -Spaltung, die Entstehung des Fragmentations mit $m/z = 167$ mit einer β -Spaltung zu erklären.

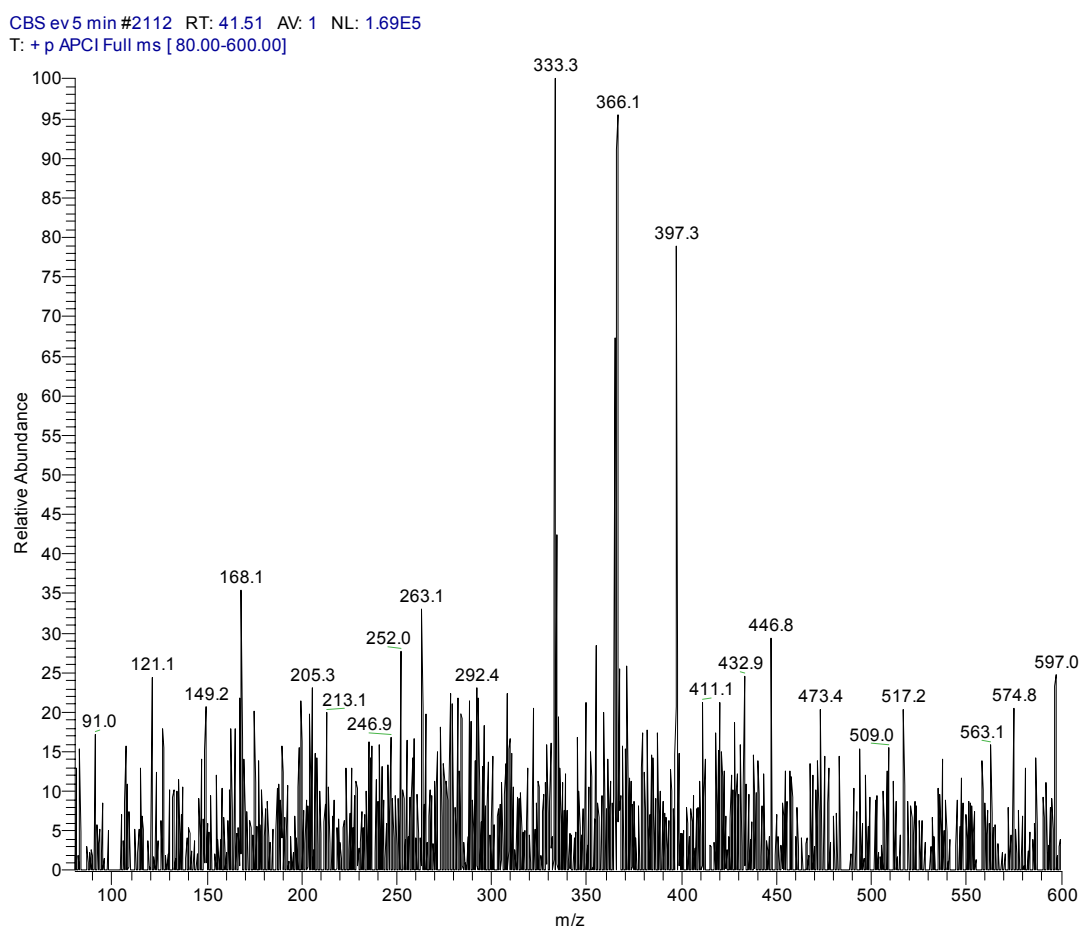


Abbildung 62: MS-Spektrum mit den Molekülonen $m/z = 333$, $m/z = 366$ und $m/z = 397$.

In Abbildung 62 ist ein MS-Spektrum des Chromatographie-Peaks mit einer Retentionszeit von $t_R = 41,1$ min zu sehen, in dem drei Fragmente, die auch als Molekülionen mit den Masse/Ladungsverhältnissen von $m/z = 333$ (2,2'-Dibenzothiazolyldisulfid **4**), $m/z = 366$ (2,2'-Dibenzothiazolyltrisulfid **14**) und $m/z = 397$ (2,2'-Dibenzothiazolyltetrasulfid **15**) – vgl. Abbildung 63 – bekannt sind, gleichzeitig detektiert wurden.

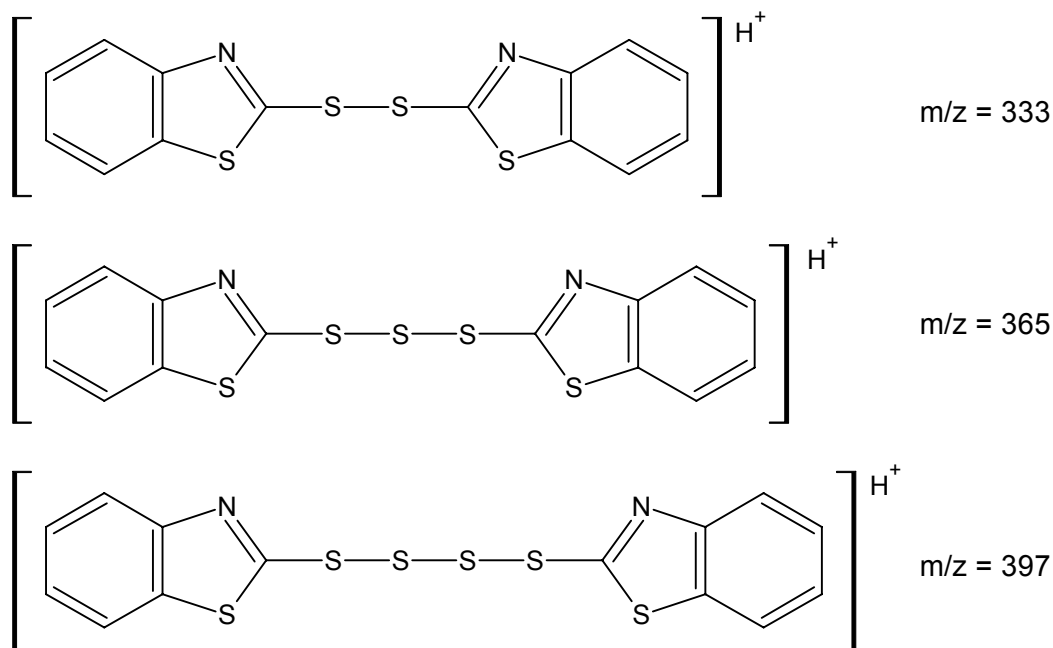


Abbildung 63: Strukturen der Molekülionen mit den Masse/Ladungsverhältnissen von $m/z = 333$, $m/z = 365$ und $m/z = 397$.

Dieses MS-Spektrum ist ein Hinweis auf die Existenz des 2,2'-Dibenzothiazolyltetrasulfids **15** mit einem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 397$. Die gleichzeitige Detektion der drei Substanzen nebeneinander zeigt aber auch die Instabilität dieser Schwefelverbindungen. Die Isolierung des 2,2'-Dibenzothiazolyltetrasulfids oder von Verbindungen mit längerer Schwefelbrücke ist daher sehr schwierig bzw. unmöglich.

Die gezeigte massenspektroskopische Analyse des Vulkanisatextrakts hat eindeutige Hinweise auf das 2-Benzothiazylhydrogendisulfid **12**, das 2,2'-Dibenzothiazylmonosulfid **13** und das 2,2'-Dibenzothiazyltrisulfid **14** ergeben. Die Existenz des Trisulfids **14** und der Hinweis auf das Tetrasulfid **15** ist unter mechanistischen Aspekten in Bezug auf die Vernetzungsreaktion besonders hervorzuheben. Die Bildung dieser Dibenzothiazolyl-Polysulfide **9** während der Inkubationsphase und deren Beteiligung bei der Bildung der Netzknotenvorstufen wird in der

Fachliteratur diskutiert /66, 67/. Diese Dibenzothiazolyl-Polysulfide **9** konnten bisher nur über den Vergleich der Retentionszeiten von Referenzsubstanzen identifiziert werden /15/. Da sich bei den Referenzsubstanzen aufgrund von Gleichgewichtsreaktionen eine Verteilung über die unterschiedlichen Längen der Schwefelbrücken bildet, ist dieser Vergleich mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet. Die HPLC-MS-Analyse hat sich hier als gute Ergänzung der bestehenden Methoden erwiesen. Eine Detektion über GC-MS-Techniken ist aufgrund der Instabilität dieser Verbindungen unmöglich.

Das im Extrakt detektierte 2-Benzothiazylhydrogendisulfid **12** ist nach *Chapman* und *Porter* /74/ ein Nebenprodukt der Bildung der Netzknotenvorstufen (s. Abbildung 15, Seite 18).

5.4 GC-MS-Analyse der CBS-Vulkanisatextrakte

Zur Identifizierung der verdampfbaren Substanzen wurden die Extrakte des semi-EV-Systems (vgl. Tabelle 5) mit der Kopplung der Gaschromatographie mit Massenspektrometrie untersucht. Im Gegensatz zur HPLC-MS-Kopplung können mit der GC-MS aufgrund der hohen Injektortemperatur von $T = 250\text{ °C}$ keine temperaturlabilen Substanzen untersucht werden. Es ist daher nicht zu erwarten, daß der eingesetzte Beschleuniger oder benzothiazolhaltige, sulfidische Substanzen hier zuverlässig nachgewiesen werden können.

Tabelle 5: Rezeptur des untersuchten semi-EV-Systems.

Mischungsbestandteil	phr	mol·cm ⁻³
Naturkautschuk P10	100	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Schwefel	1,7	$4,7 \cdot 10^{-4}$
N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid 1	2,5	$8,5 \cdot 10^{-5}$
Zinkoxid	2,5	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Stearinsäure	1,0	$3,1 \cdot 10^{-5}$

Der Extrakt einer auf t_{90} vulkanisierten Probe hat das in Abbildung 65 gezeigte Gaschromatogramm ergeben. Als primäre Zerfallsprodukte des N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamids **1** sind dabei Cyclohexylamin **5** ($t_R = 6,9\text{ min}$) und 2-Mercaptobenzothiazol **2** ($t_R = 23,4\text{ min}$) im Extrakt enthalten (s. Abbildung 64).

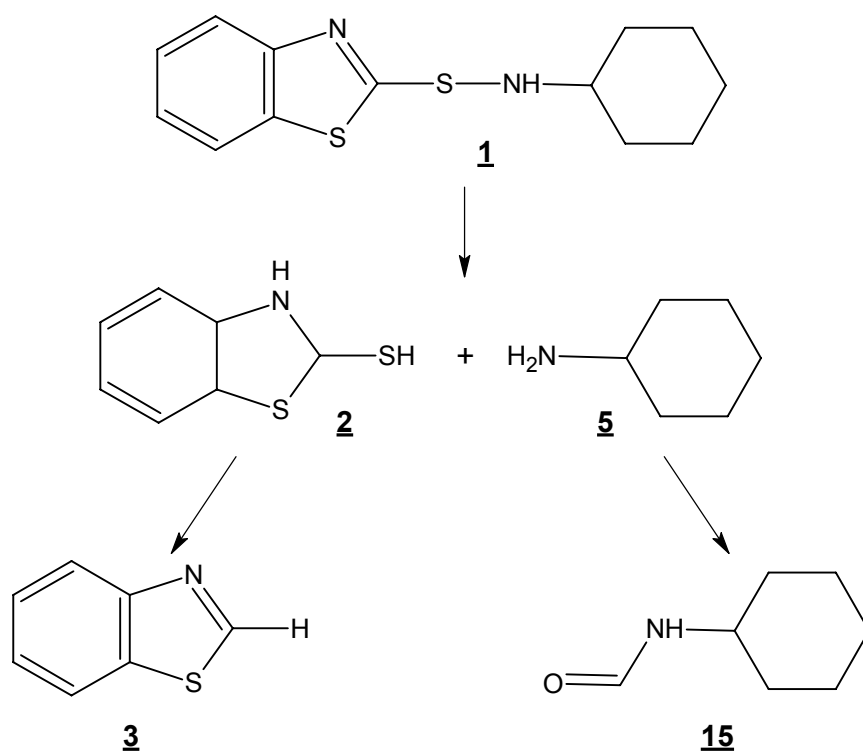


Abbildung 64: Zerfallsschema des Beschleunigers N-Cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfenamid **1** nach /153/.

Als weitere Zersetzungsprodukte des eingesetzten Beschleunigers werden Benzothiazol **3** ($t_R = 13,7$ min), N-Cyclohexylformamid **15** ($t_R = 16,8$ min) und Harnstoff **16** ($t_R = 6,3$ min) detektiert. Das Vorhandensein des im Extrakt gefundenen Dioxanons **17** ($t_R = 8,9$ min) lässt sich auf das Extraktionsmittel (Dioxan/Acetonitril) zurückführen. Diese Ergebnisse bestätigen die Analyse flüchtiger Emissionen bei der Vulkanisation /153, 154/.

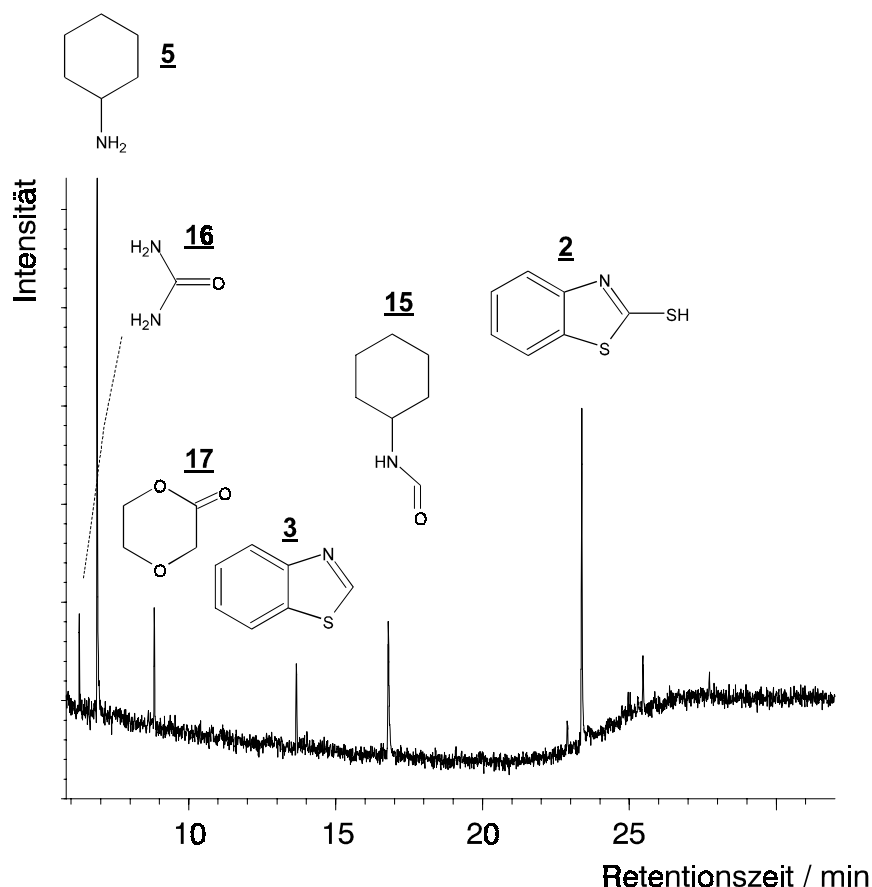


Abbildung 65: Gaschromatogramm (TIC) des Extrakts des CBS semi-EV-Systems (t_{90}) mit Harnstoff **16** ($t_R = 6,3$ min), Cyclohexylamin **5** ($t_R = 6,9$ min), Dioxanon **17** ($t_R = 8,9$ min), Benzothiazol **3** ($t_R = 13,7$ min), N-Cyclohexylformamid **15** ($t_R = 16,8$ min) und 2-Mercaptobenzothiazol **2** ($t_R = 23,4$ min).

5.5 Quantitative Analyse der Extrakte

5.5.1 Bestimmung der Extraktionsraten

Zur Bestimmung der Extraktionsraten (s. Tabelle 6) der einzelnen Analyten (Schwefel, N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1**, N,N-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **6**, 2-Mercaptobenzothiazol **2**, 2,2'-Dibenzothiazylidisulfid **4** und Benzothiazol **3**) bei der Extraktion mit Dioxan/Acetonitril (2:1) im Ultraschallbad wurden Mischungen hergestellt und extrahiert, die neben der Polymermatrix nur den zu bestimmenden Analyten, Zinkoxid und Stearinsäure enthielten. Der Konzentrationsbereich des jeweiligen Analyten wurde dabei so gewählt, daß der Gehalt der Modellmischung dem zu erwartenden Gehalt der real zu untersuchenden Mischungen entspricht.

Tabelle 6: Extraktionsraten der Analyten (Schwefel, N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1** (CBS), N,N-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **6** (DCBS), 2-Mercaptobenzothiazol **2** (MBT), 2,2'-Dibenzothiazyl-disulfid **4** (MBTS) und Benzothiazol **3**).

Analyt	Konzentrationsbereich [mol·cm ⁻³]	Konzentrationsbereich [phr]	Extraktionsrate [%]
Schwefel	$2,8 \cdot 10^{-4} - 3,9 \cdot 10^{-4}$	1,4 - 1,0	81
N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid 1	$1,0 \cdot 10^{-6} - 1,7 \cdot 10^{-5}$	3,0 - 0,5	90
N,N-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid 6	$9,8 \cdot 10^{-5} - 1,6 \cdot 10^{-5}$	3,8 - 0,6	85
2-Mercaptobenzothiazol 2	$3,6 \cdot 10^{-5} - 2,8 \cdot 10^{-5}$	1,3 - 1,0	93
2,2'-Dibenzothiazyl-disulfid 4	$2,8 \cdot 10^{-7} - 5,5 \cdot 10^{-6}$	0,2 - 0,01	71
Benzothiazol 3	$9,7 \cdot 10^{-5} - 2,7 \cdot 10^{-5}$	1,4 - 0,4	79

Die bestimmten Extraktionsraten liegen zwischen 71 und 93 % mit einem relativen Fehler von 2,0 – 3,2 %. Die Extraktion mit Dioxan/Acetonitril mittels Ultraschall liefert für die untersuchten Analyten (s. Tabelle 6) gute Extraktionsraten und kann somit als zuverlässige Methode bezeichnet werden.

5.5.2 CBS-Vulkanisate

Zur Untersuchung des Einflusses des molaren Beschleuniger/Schwefel-Verhältnisses auf die Zersetzung des Beschleunigers und die Entstehung seiner Zersetzungsprodukte im zeitlichen Verlauf der Vernetzungsreaktion wurden drei Vernetzungssysteme des Beschleunigers N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1** mit unterschiedlichem Beschleuniger/Schwefel-Verhältnis ausgewählt; jeweils ein "conventional", ein "semi-efficient"- und ein "efficient-vulcanisation" System. Die Rezepturen (s. Tabelle 7) dieser drei Systeme sind so optimiert, daß die resultierenden Vulkanisate beim Vernetzungsoptimum ähnliche Netzbogendichten aufweisen. Alle Probekörper wurden bei einer Vulkanisationstemperatur von $T = 150\text{ °C}$ hergestellt. Zur quantitativen Analyse der Zersetzungsreaktion werden die Probekörper zerkleinert, im Ultraschallbad mit Dioxan/Acetonitril (2:1) extrahiert und die Extrakte mittels HPLC-UV untersucht. Die Quantifizierung erfolgt

über die Methode des externen Standards. Die Standardlösungen werden jeweils frisch angesetzt und direkt vor den Probelösungen untersucht.

Tabelle 7: Rezepturen der untersuchten CBS-Vulkanisate.

Mischungsbestandteil	conventional (CV) / mol·cm ⁻³	semi-efficient (SEV) / mol·cm ⁻³	efficient (EV) / mol·cm ⁻³
Naturkautschuk P10	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Schwefel	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid 1	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Zinkoxid	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Stearinsäure	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$

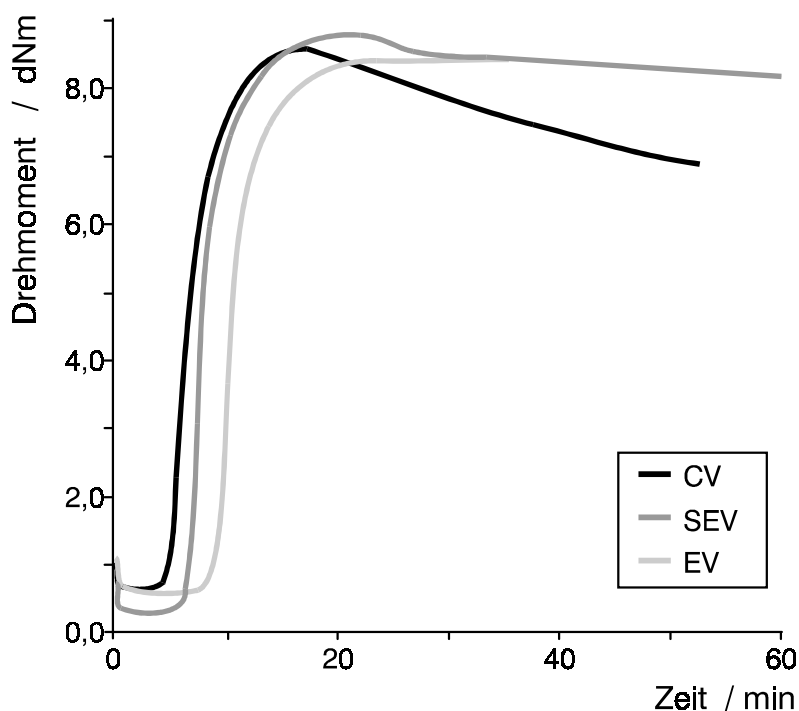


Abbildung 66: Rheometerkurven der untersuchten CBS-Systeme.

Abbildung 66 zeigt die Vernetzungsisothermen der untersuchten CBS-Vulkanisate. Die Drehmomentmaxima liegen mit $S'_{\max} = 8,4$ dNm für das EV-System und $S'_{\max} = 8,7$ dNm für das SEV-System in einem sehr engen Bereich. Das

konventionelle System hat dabei die kürzeste Inkubationsphase, das EV-System die längste. Bei der Optimierung der Vulkanisationssysteme auf die gleiche Vernetzungsdichte, also auf das gleiche Drehmomentmaximum (im Rahmen enger Fehlergrenzen), führt ein höherer Schwefelanteil in der Mischung zu einer Verkürzung der Inkubationsphase, also zu einer eher einsetzenden Vernetzungsreaktion. Abbildung 66 zeigt jedoch auch, daß ein höherer Schwefelanteil zu einer ausgeprägten Reversion, d. h. zu einer Abnahme der Vernetzungsdichte nach dem Vernetzungsoptimum führt. Ein geringer Schwefelanteil, bzw. ein höheres Beschleuniger/Schwefel-Verhältnis verringert die Reversion. Das EV-System mit einem hohen Beschleuniger/Schwefel-Verhältnis zeigt keine Reversion.

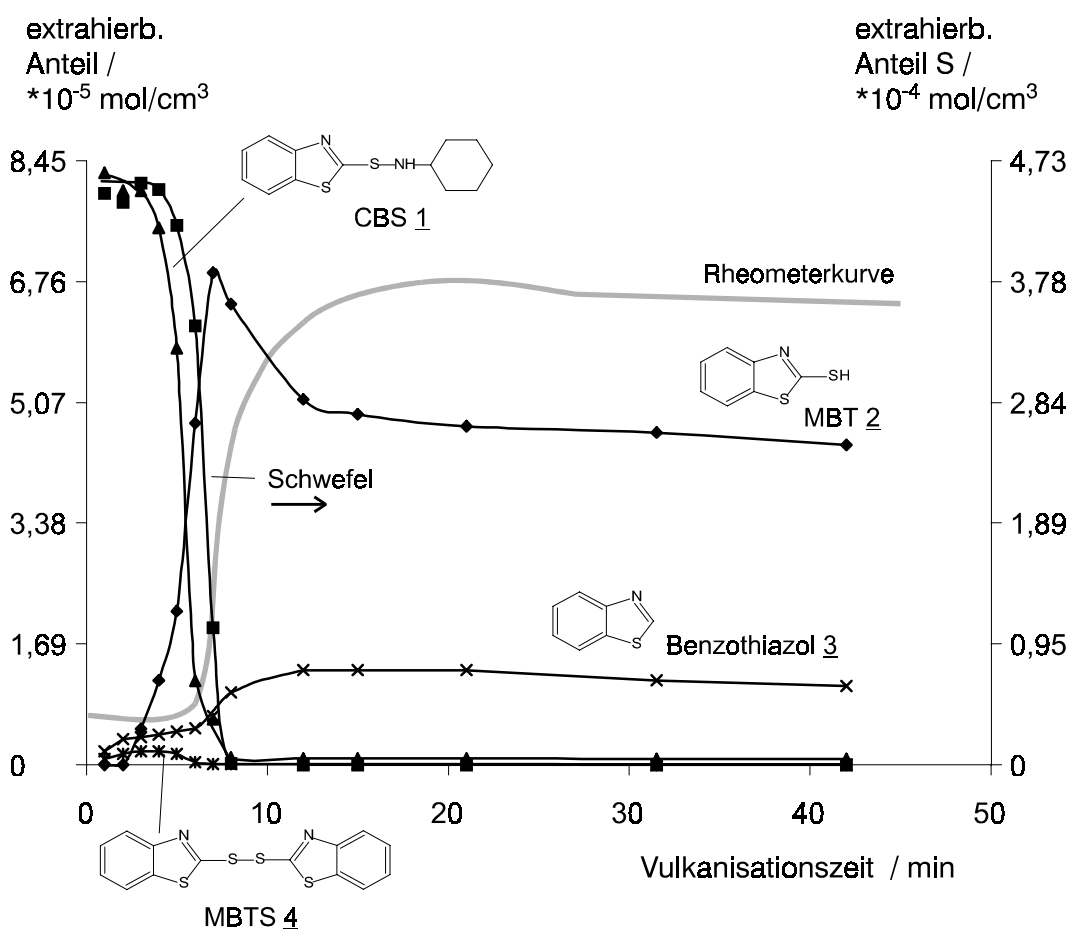


Abbildung 67: Extraktanalyse der CBS-SEV-Vulkanisate.
linke Ordinate: benzothiazolhaltige Analyten
recht Ordinate: Schwefel

Abbildung 67 zeigt die Konzentrationsverläufe des Vernetzungssystems und der benzothiazolhaltigen Produkte im zeitlichen Verlauf der Vulkanisation des SEV-Systems. Die Kurven des eingesetzten Beschleunigers N-Cyclohexyl-2-benzo-

thiazolsulfenamid 1, des 2-Mercaptobenzothiazols 2, des Benzothiazols 3 und des 2,2'-Dibenzothiazolyldisulfids 4 beziehen sich auf die linke Ordinate, die Kurve des Schwefels auf die rechte Ordinate. Der oberste Wert der Achse ist dabei die in der Mischung eingesetzte molare Konzentration des Beschleunigers bzw. des Schwefels. Die Rheometerkurve (Vernetzungsisotherme) zeigt den zeitlichen Verlauf des gemessenen Drehmoments während der Vulkanisation und ist ein Maß für die Vernetzungsreaktion. Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten für die Abnahme des Beschleunigers bzw. des Schwefels sind formal nach dem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung ausgewertet worden.

Am Anfang der Inkubationsphase ist nahezu keine Abnahme des extrahierbaren Schwefels und Beschleunigers 1 zu detektieren. Im zweiten Teil der Inkubationsphase zeigt sich eine rasche Abnahme des Beschleunigers 1 ($k = 1,33$ mit gleichzeitigem Anstieg der Konzentration an MBT 2 im Extrakt. Die Abnahme des Schwefels erfolgt etwas zeitversetzt zum Beschleuniger 1, mit höherer Geschwindigkeitskonstante ($k = 2,87$). Bei einem Umsatz von 5 % (t_5) sind fast 90 mol% des eingesetzten Beschleunigers 1 nicht mehr extrahierbar, ca. 60 % lassen sich jedoch als MBT 2, Benzothiazol 3 und MBTS 4 wiederfinden. Die fehlenden 30 mol% lassen auf Netzknotenvorstufen bzw. pendent groups schließen. Gleichzeitig sind noch etwa 70 mol% des eingesetzten Schwefels extrahierbar, der bis zu einem Umsatz von 50 % (t_{50}) vollständig abreagiert. Der Konzentrationsverlauf des MBT 2 zeigt bei einem Umsatz von 10 % (t_{10}) ein Maximum von etwa 80 mol% des eingesetzten Beschleunigers 1, zeigt dann bis t_{90} einen starken Abfall der Kurve und im weiteren Vulkanisationsverlauf nur noch eine geringe Abnahme. Diese kontinuierliche Abnahme der Konzentration an MBT 2 im Extrakt läßt darauf schließen, daß auch nach dem Rheometeroptimum, also nach t_{\max} , weiterhin pendent groups gebildet werden, ohne daß diese jedoch in Netzknoten umgewandelt werden.

Das CV-System (s. Abbildung 68) hat im Vergleich zum SEV-System eine etwas kürzere Inkubationsphase, die Vernetzungsreaktion startet schneller. In der Mitte der Inkubationsphase sind bereits 30 mol% des eingesetzten Beschleunigers 1 nicht mehr extrahierbar.

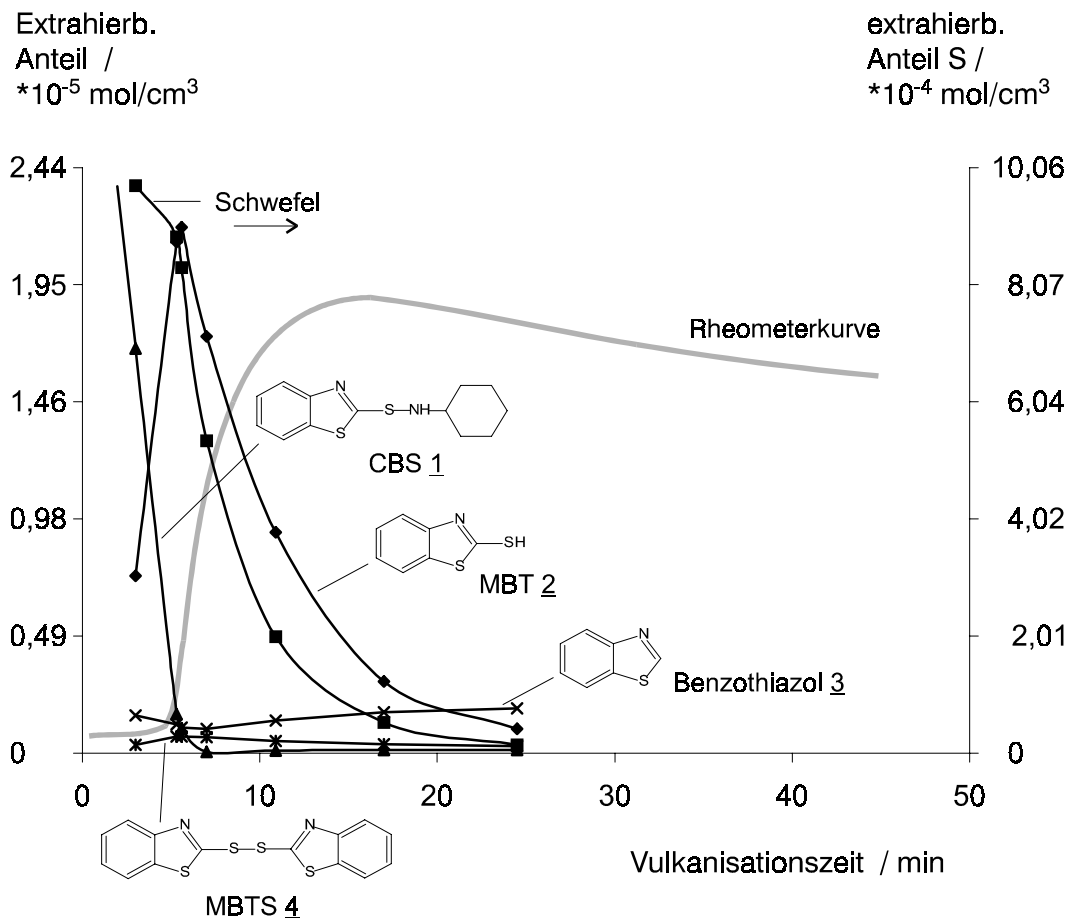


Abbildung 68: Extraktanalyse der CBS-CV-Vulkanisate.
 linke Ordinate: benzothiazolhaltige Analyten
 recht Ordinate: Schwefel

Die Abnahme der Schwefelkonzentration ($k = 0,27$) setzt bei diesem System sehr viel später ein als die Abnahme der Beschleunigerkonzentration ($k = 1,05$) im Extrakt. Die langsame Reaktionsgeschwindigkeit der Schwefelabnahme ist mit der vergleichsweise hohen Ausgangskonzentration des Vernetzers zu erklären. Bei t_5 sind noch ca. 90 mol% des eingesetzten Schwefels, aber nur noch ca. 7 mol% des unzersetzten Beschleunigers 1 extrahierbar; bei t_{50} lassen sich noch 50 mol% des elementaren Schwefels im Extrakt nachweisen. Dieser vergleichbar hohe Schwefelanteil ist ebenfalls auf den hohen Schwefelgehalt der Mischung zurückzuführen. Das Maximum im Kurvenverlauf des MBT 2 ist wie bei dem SEV-System bei einem Umsatz von 10 %. Im weiteren Verlauf der Vulkanisation wird das entstandene MBT 2 komplett ins Netzwerk eingebaut. Außerdem zeigt das CV-System im Vergleich zum SEV-System eine stärkere Reversion.

Die Vernetzungsreaktion des EV-Systems ist im Vergleich zum SEV-System langsamer (s. Abbildung 69). Während der Inkubationsphase ist ein ähnliches

Verhalten zu beobachten wie beim SEV-System; am Anfang ist keine Reaktion zu beobachten, im zweiten Teil dann ein rascher Verbrauch des Beschleunigers 1 ($k = 1,06$). Der Kurvenverlauf ist hierbei jedoch etwas flacher als beim SEV-System; die Geschwindigkeitskonstante ist etwas niedriger. Die Schwefelabnahme ($k = 1,76$) setzt auch beim EV-System zeitversetzt zur Zersetzung des Beschleunigers 1 ein. Die MBTS-Konzentration ist während der Inkubationsphase deutlich höher als beim SEV-System, was auf das höhere Beschleuniger/Schwefel-Verhältnis und somit auf den höheren Mischungsanteil des Beschleunigers 1 zurückzuführen ist.

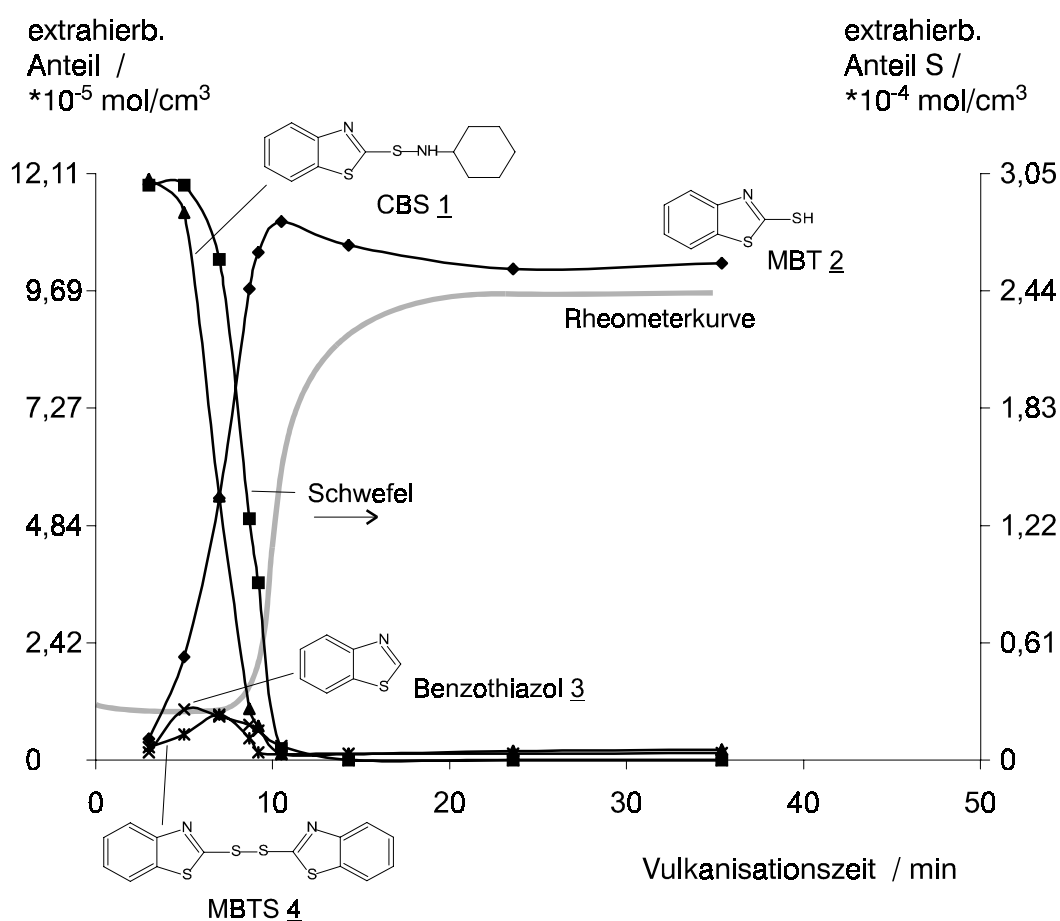


Abbildung 69: Extraktanalyse der CBS-EV-Vulkanisate.
linke Ordinate: benzothiazolhaltige Analyten
recht Ordinate: Schwefel

Bei t_5 sind bereits 90 mol% des Beschleunigers 1 verbraucht, finden sich aber molar betrachtet nahezu komplett in den Reaktionsprodukten MBT 2, MBTS 4 und Benzothiazol 3 wieder. Der Schwefel ist zu diesem Zeitpunkt noch zu 40 % der eingesetzten Menge im Extrakt zu detektieren, bis t_{50} ist der freie Schwefel

ebenso wie der Beschleuniger 1 komplett verbraucht. Die MBT-Kurve hat ihr Konzentrationsmaximum erst bei t_{50} erreicht und läuft dann bei t_{max} in ein Plateau.

Im Vergleich der drei CBS-Systeme zeigt sich mit steigendem Beschleuniger/Schwefel-Verhältnis eine längere Inkubationsphase bei gleichem Rheometer-optimum und ein späteres t_{max} . Wie Abbildung 70 zeigt, korreliert die Inkubationsphase mit der Zersetzungsreaktion des Beschleunigers. Die Abnahme des unzeretzten Beschleunigers im Extrakt liegt beim CV-System zeitlich vor dem SEV- bzw. dem EV-System. Da das Beschleuniger/Schwefel-Verhältnis die einzige Variable dieser drei Systeme ist, liegt hierin die Erklärung für die unterschiedlichen Zeiten der Inkubationsphase. Ein niedriges Beschleuniger/Schwefel-Verhältnis wirkt beschleunigend auf die Zersetzungsreaktion des N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid 1. Auch die Konzentration des Beschleunigers in der Mischung kann hierbei eine Rolle spielen. Je geringer die absolute Konzentration des Beschleunigers, desto kürzer die Inkubationsphase und desto eher das Vernetzungsoptimum.

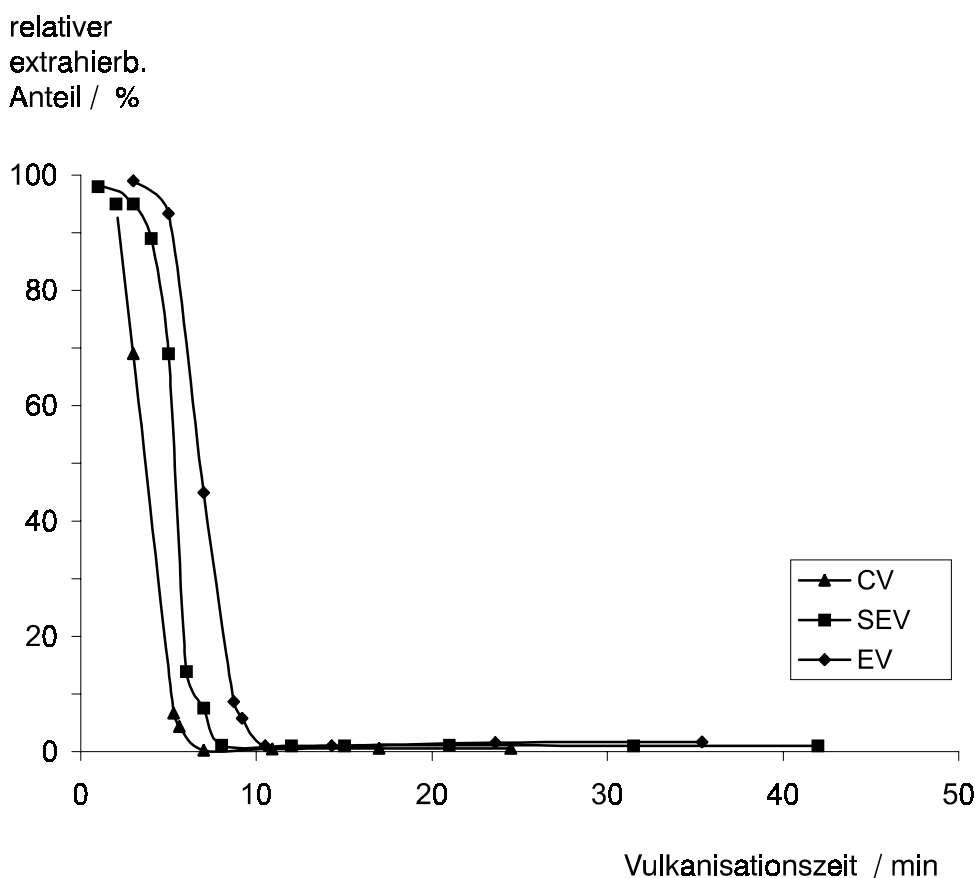


Abbildung 70: Konzentrationsverläufe des Beschleunigers N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamids 1 der drei untersuchten Vulkanisationssysteme.

5.5.3 DCBS-Vulkanisate

Zur Untersuchung des Einflusses der Aminreste der Beschleuniger auf die Konzentrationsverläufe der Analyten wurden im Vergleich zum N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1** als weiterer Beschleuniger das N,N'-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **6** ausgewählt. Die Rezepturen der drei untersuchten DCBS-Systeme (vgl. Tabelle 8) haben die gleichen molaren Konzentrationen des Vernetzungssystems und der weiteren Zusatzstoffe wie die untersuchten CBS-Systeme (vgl. Tabelle 7, S. 117).

Tabelle 8: Rezepturen der untersuchten DCBS-Vulkanisate.

Mischungsbestandteil	conventional mol·cm ⁻³	semi-efficient mol·cm ⁻³	efficient mol·cm ⁻³
Naturkautschuk P10	3,0·10 ⁻⁶	3,0·10 ⁻⁶	3,0·10 ⁻⁶
Schwefel	1,0·10 ⁻³	4,7·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻⁴
N,N-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid	2,4·10 ⁻⁵	8,2·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁴
Zinkoxid	2,7·10 ⁻⁴	2,7·10 ⁻⁴	2,7·10 ⁻⁴
Stearinsäure	3,1·10 ⁻⁵	3,1·10 ⁻⁵	3,1·10 ⁻⁵

Die Rheometerkurven der DCBS-Systeme (s. Abbildung 71) zeigen nicht die gleiche Reihung wie bei den untersuchten CBS-Systemen. Das SEV-System erreicht am schnellsten das Vernetzungsmaximum ($t_{\max} = 28,3$ min); das CV-System benötigt mit $t_{\max} = 48,8$ min die längste Zeit bis zum Rheometeroptimum. Außerdem weisen die DCBS-Systeme nicht so eine ausgeprägte Inkubationsphase auf wie die CBS-Systeme. Das Drehmoment S' zeigt beim CV-System von Beginn an einen leichten Anstieg, was auf ein frühes Einsetzen der Vernetzungsreaktion schließen läßt. Der weitere Verlauf der Rheometerkurve ist im Vergleich zu den beiden anderen DCBS-Systemen deutlich flacher, also die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer.

Die Drehmomentmaxima für das SEV- und das EV-System haben mit $S' = 7,1$ dNm den gleichen Wert. Der Wert für das CV-System liegt mit $S' = 6,7$ dNm etwas darunter.

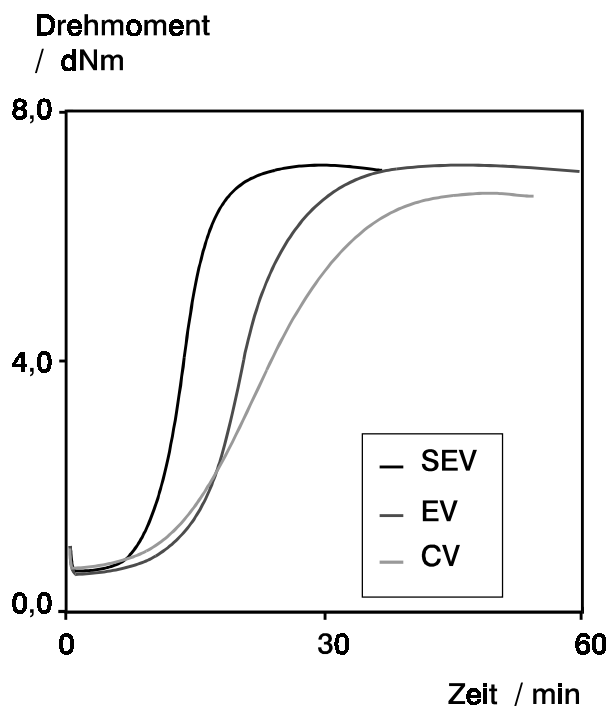


Abbildung 71: Rheometerkurven der untersuchten DCBS-Systeme, s. Tabelle 8.

Betrachtet man nun die HPLC-Analyse des konventionellen DCBS-Systems (s. Abbildung 72), so werden bis zu einem Umsatz von 5 % nur 10 mol% des eingesetzten Schwefels verbraucht. Der Verlauf der Konzentrationskurven des Schwefels und des Beschleunigers ist sehr viel flacher als bei der Vernetzung mit CBS/Schwefel. Auch setzt hier die Abnahme des Beschleunigers ($k = 0,04$) nach der Schwefelabnahme ($k = 0,08$) ein. Die langsamere Vernetzung beim DCBS kann auf diese langsamere Zersetzungsreaktion des Beschleunigers zurückgeführt werden. Der langsame, aber kontinuierliche Anstieg der Rheometerkurve während der Inkubationsphase geht einher mit einer geringen Abnahme des extrahierbaren Schwefels.

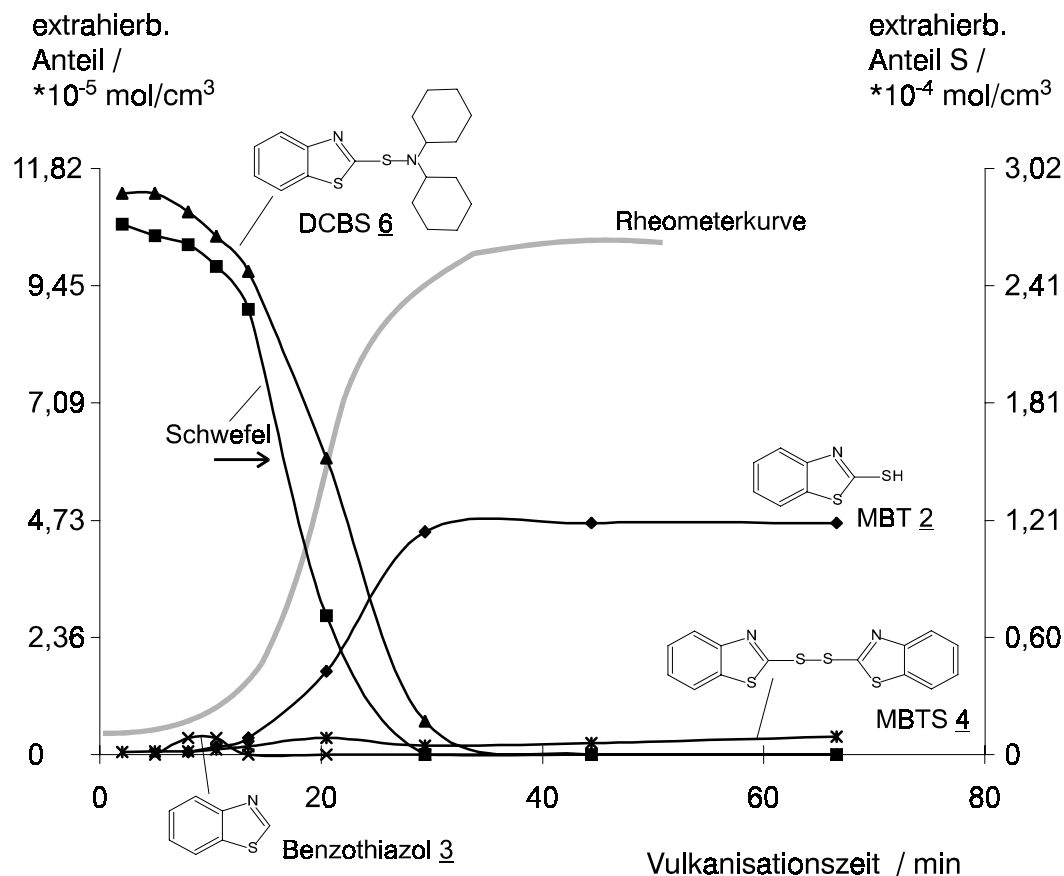


Abbildung 72: HPLC-Analyse der CV-Vulkanisatextrakte.
 linke Ordinate: benzothiazolhaltige Analyten
 recht Ordinate: Schwefel

Bei t_{50} sind noch 60 mol% des Schwefels und 65 mol% des Beschleunigers extrahierbar; bei t_{\max} immer noch ca. 5 mol% Schwefel und 20 mol% Beschleuniger. Diese 20 mol% unverbrauchter Beschleuniger zu diesem Zeitpunkt sind umsomehr beachtenswert, da es sich mit dem CV-System um ein extrem beschleunigerarmes System handelt. Während der gesamten Reaktion sind nur geringe Konzentrationen der Reaktionsprodukte des Beschleunigers im Extrakt nachweisbar. Nur bei t_{90} sind ca. 5 mol% des eingesetzten DCBS als MBT im Extrakt zu finden. Dies läßt darauf schließen, daß gebildetes MBT sofort an die Polymerkette gebunden wird.

Das semi-EV-System ist in seiner Vernetzungskinetik deutlich schneller als das untersuchte CV-System. Die Analyse der Vulkanisatextrakte mittels HPLC (s. Abbildung 73) zeigt bereits von Beginn an eine Abnahme sowohl in der Konzentration des freien Schwefels als auch der des Beschleunigers. Die Abnahme des Beschleunigers ($k = 0,18$) setzt jedoch auch hier nach der Schwefelabnahme ($k = 0,37$) ein. Beide Kurven haben einen deutlich steileren

Verlauf als beim CV-System. Der freie Schwefel ist bis t_{90} verbraucht, der Beschleuniger ist bei t_{\max} noch in geringen Mengen zu extrahieren. Mit der Abnahme des extrahierbaren Beschleunigers ist die Bildung von MBT zu beobachten, die bis t_{\max} stattfindet. Im Gegensatz zu den CBS-Systemen ist beim DCBS jedoch kein Maximum im Konzentrationsverlauf des MBT vorhanden. Gleichzeitig mit der Bildung des MBT, also mit dem Zerfall des Beschleunigers, kommt es zur Weiterreaktion, so daß kein Überschuß an MBT entsteht.

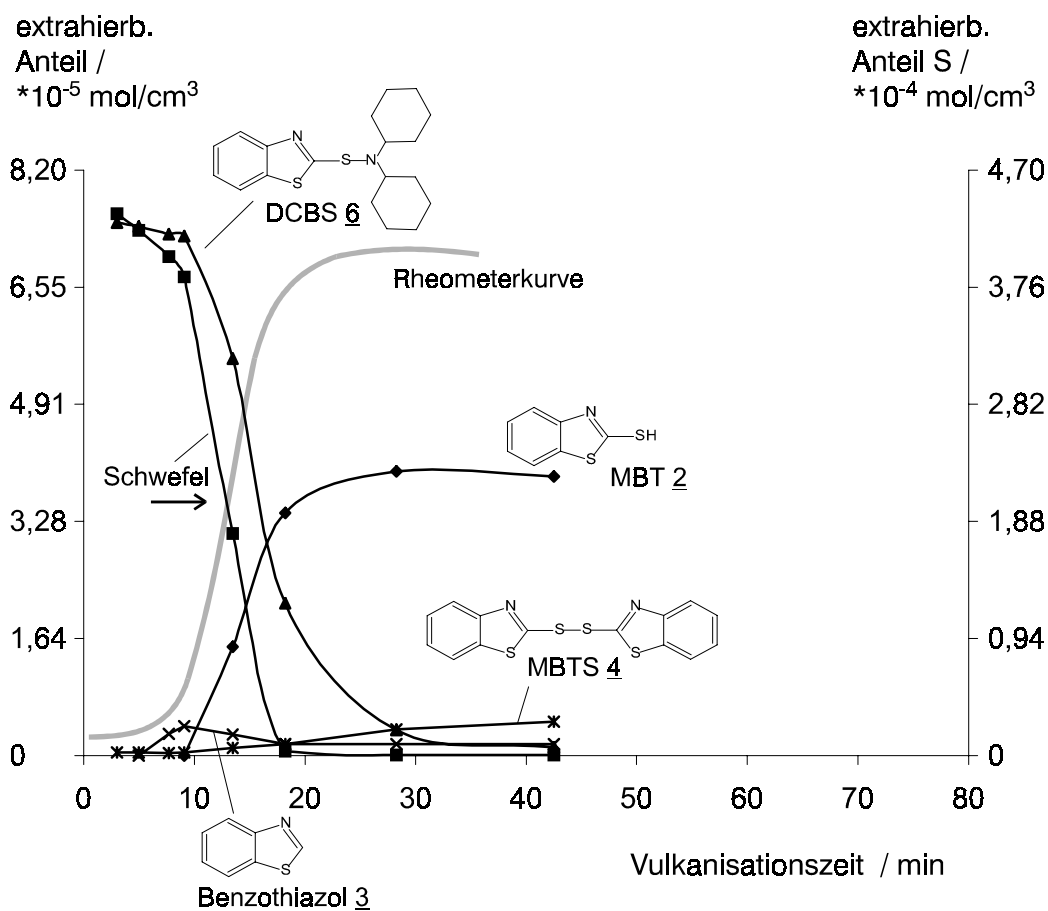


Abbildung 73: HPLC-Analyse der semi-EV-Vulkanisatextrakte.
linke Ordinate: benzothiazolhaltige Analyten
recht Ordinate: Schwefel

Das EV-System ist vergleichbar mit dem semi-EV-System (s. Abbildung 74).

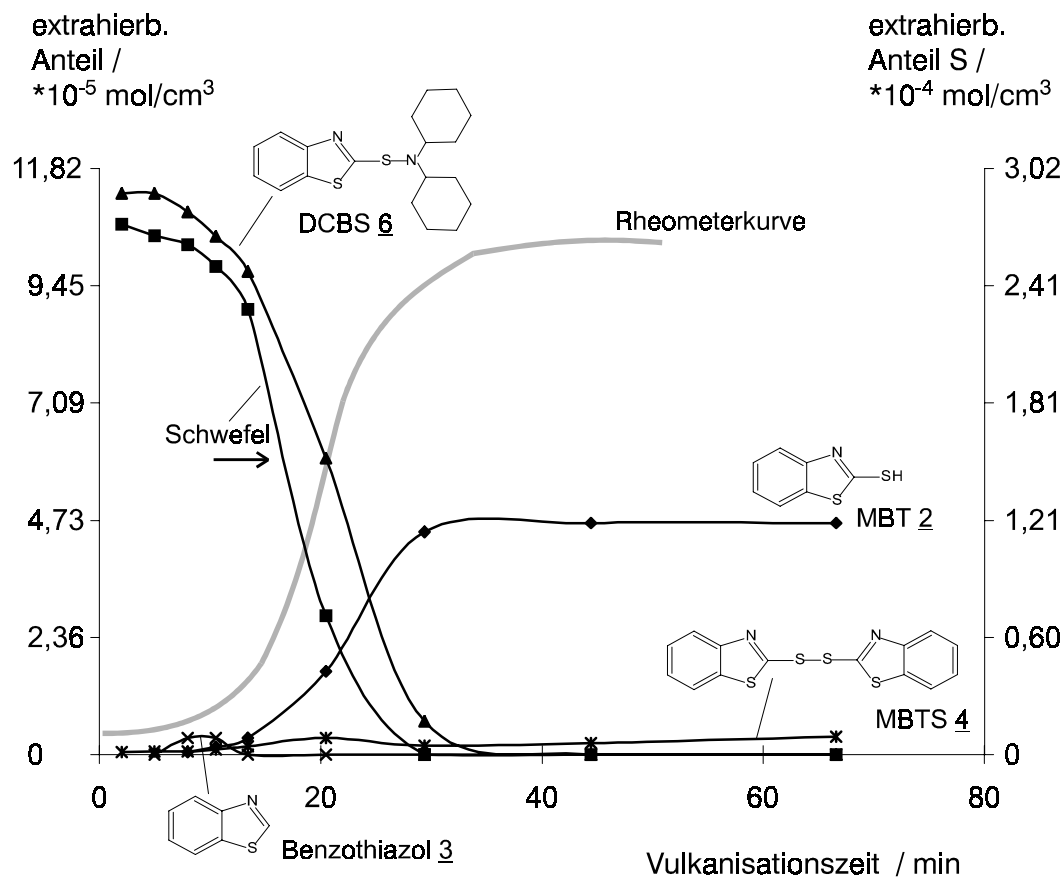


Abbildung 74: HPLC-Analyse der EV-Vulkanisatextrakte.
linke Ordinate: benzothiazolhaltige Analyten
recht Ordinate: Schwefel

Die Vernetzungsreaktion verläuft hierbei jedoch etwas langsamer ($k_s = 0,13$; $k_B = 0,17$). Während der Inkubationsphase ist das EV-System dem semi-EV-System sehr ähnlich. Bei t_{50} ist sowohl die Schwefel- auch die Beschleunigerkonzentration im Extrakt etwas niedriger, bei t_{max} sind beide Analyten nicht mehr im Extrakt detektierbar. Auch der Verlauf der MBT-Kurve ist bei diesem System vergleichbar mit dem semi-EV-System, jedoch steigt die Konzentration nur bis zu einem Niveau von ca. 40 mol% des eingesetzten Beschleunigers.

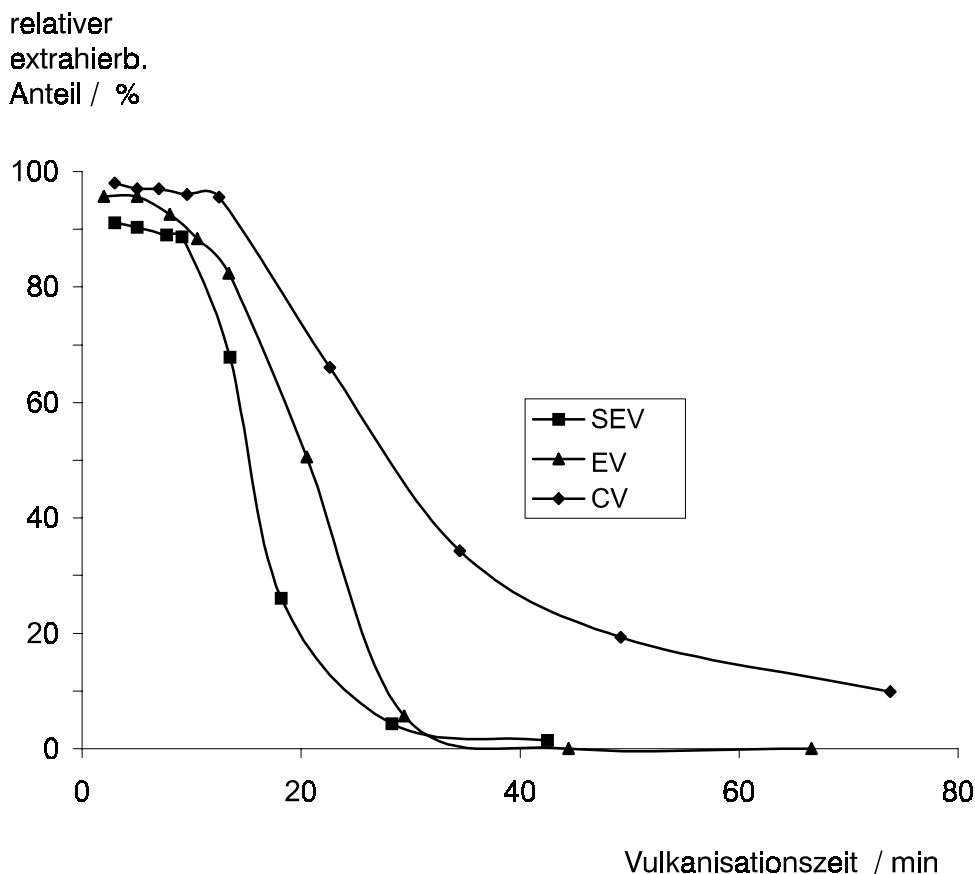


Abbildung 75: Konzentrationsverläufe des Beschleunigers N,N-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamids **6** der drei untersuchten Vulkanisationssysteme.

Vergleicht man nun die Verläufe der Konzentrationskurven des Beschleunigers N,N'-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **6**, so zeigt sich wie bei den CBS-Systemen eine gute Korrelation der Zersetzungsreaktion mit dem Verlauf der Rheometerkurve. Die Zersetzung des Beschleunigers beim SEV-System verläuft am schnellsten, beim CV-System am langsamsten.

5.5.4 Vergleich CBS - DCBS

Der Vergleich der Rheometerkurven der beiden SEV-Systeme, die die gleiche molare Konzentration an Beschleuniger aufweisen, ergibt für das DCBS-System ein deutlich geringeres Drehmoment. Da die Vernetzungsdichte direkt mit dem Drehmoment korreliert, ist die Vernetzungsausbeute des N,N'-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamids **6** geringer als die des N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamids **1**. Da die Basizität der beiden Sulfenamide nahezu gleich ist, muß die unterschiedliche Vernetzungsaktivität der beiden Beschleuniger sterische Gründe haben. Der aminische Rest des DCBS **6** hat einen größeren sterischen

Raumbedarf als der Rest des CBS 1. Die Bildung des Zink-Beschleuniger-Komplexes 8 ist beim DCBS 6 gegenüber dem CBS 1 gehindert. Versuche, diese Komplexe synthetisch herzustellen, führten nur für das N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid 1 zum Erfolg /155/. Der Zink-Beschleuniger-Komplex 8 des N,N'-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamids 6 konnte nicht isoliert werden.

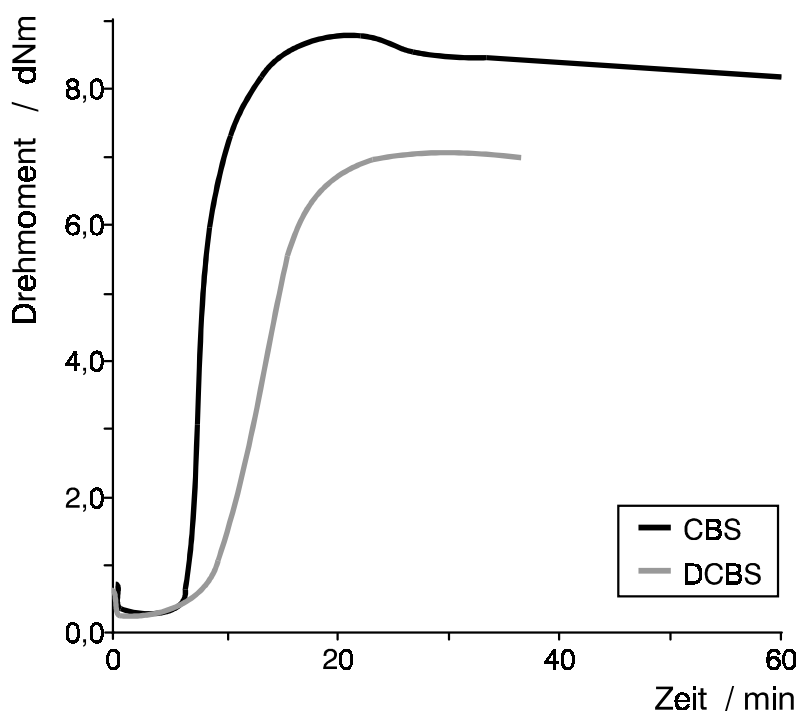


Abbildung 76: Rheometerkurven der SEV-Systeme.

Neben der geringeren Vernetzungsausbeute zeigt das DCBS-System auch eine langsamere Vernetzungsreaktion. Wie Abbildung 77 zeigt, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Zersetzungsreaktion des Beschleunigers. Das N,N'-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid 6 reagiert deutlich langsamer ab als das N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid 1. Abbildung 76 zeigt für die Rheometerkurve des CBS 1 einen steileren Verlauf als für die Rheometerkurve des DCBS 6. Auch diese spiegelt sich in den Konzentrationsverläufen der Beschleuniger (s. Abbildung 77) wieder. Die Geschwindigkeitskonstante der Abnahme des CBS 1 ist mit $k = 1,33$ deutlich größer, als die Geschwindigkeitskonstante der Abnahme des DCBS 6 mit $k = 0,18$.

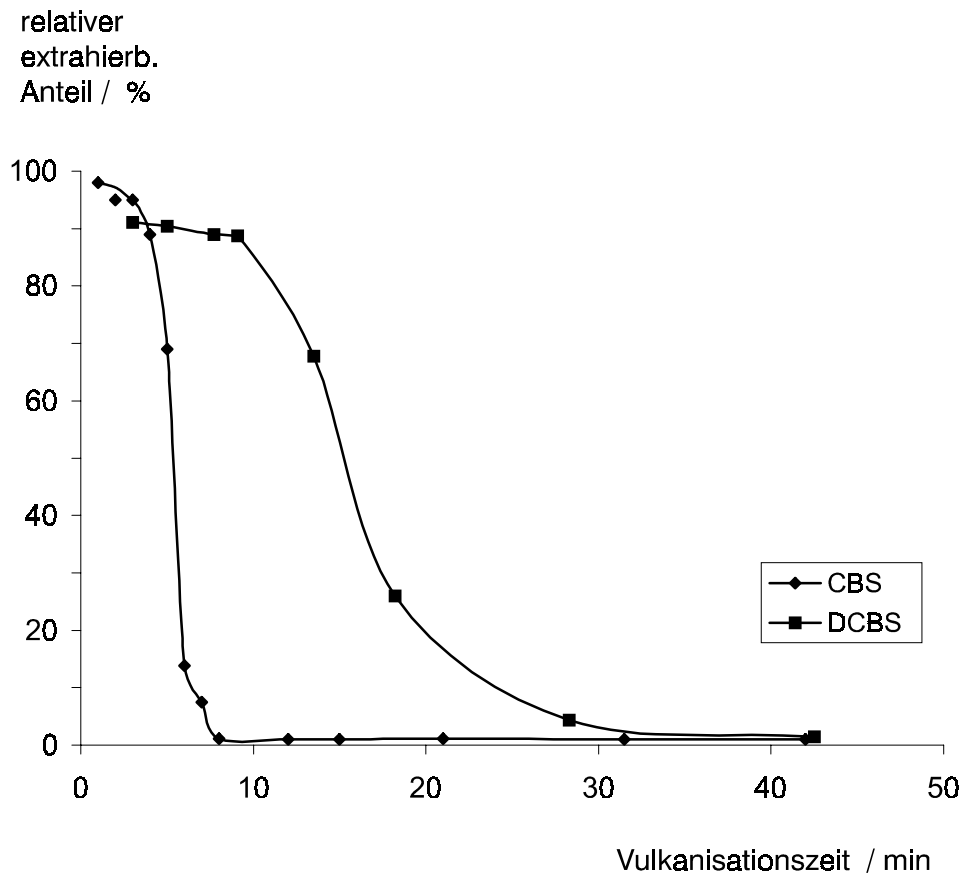


Abbildung 77: Vergleich der Konzentrationsverläufe der Beschleuniger CBS 1 und DCBS 6 der SEV-Systeme.

6 Analyse der Netzwerke

6.1 Netzknotenstrukturanalyse

6.1.1 Thiol-Amin-Methode

Abbildung 78 zeigt die Netzknotenstrukturanalyse der CBS-CV-Vulkanisate bei einem Umsatz von 75 %, 90 %, 100 % und $1,5 \cdot t_{\max}$. Der Vulkanisationszustand $1,5 \cdot t_{\max}$ bedeutet, daß dieses Vulkanisat 1,5mal so lange geheizt wurde, wie für einen Umsatz von 100 % (t_{\max}) notwendig wäre.

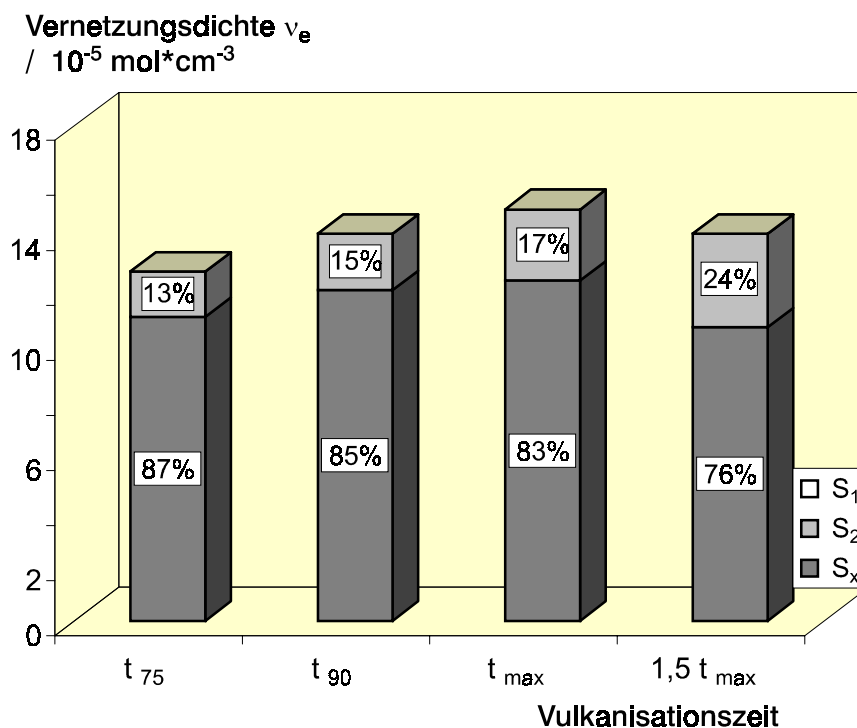


Abbildung 78: Netzknotenstrukturanalyse der CBS-Vulkanisate mit CV System; Vulkanisationszeit bezogen auf maximales Drehmoment (t_{\max}).

Die Netzknotenstrukturanalyse ergibt für das CBS-CV-System (Abbildung 78) einen hohen Anteil (>80 %) polysulfidischer Netzbrücken. Bis t_{\max} tritt nur eine Netzknotenverkürzung zu disulfidischen Schwefelbrücken mit einem Anteil von ca. 15 % auf. Auch bei $1,5 \cdot t_{\max}$ beträgt der Anteil der disulfidischen Netzknoten nur 24 %. Monosulfidische Schwefelbrücken konnten beim konventionellen CBS-System nicht detektiert werden.

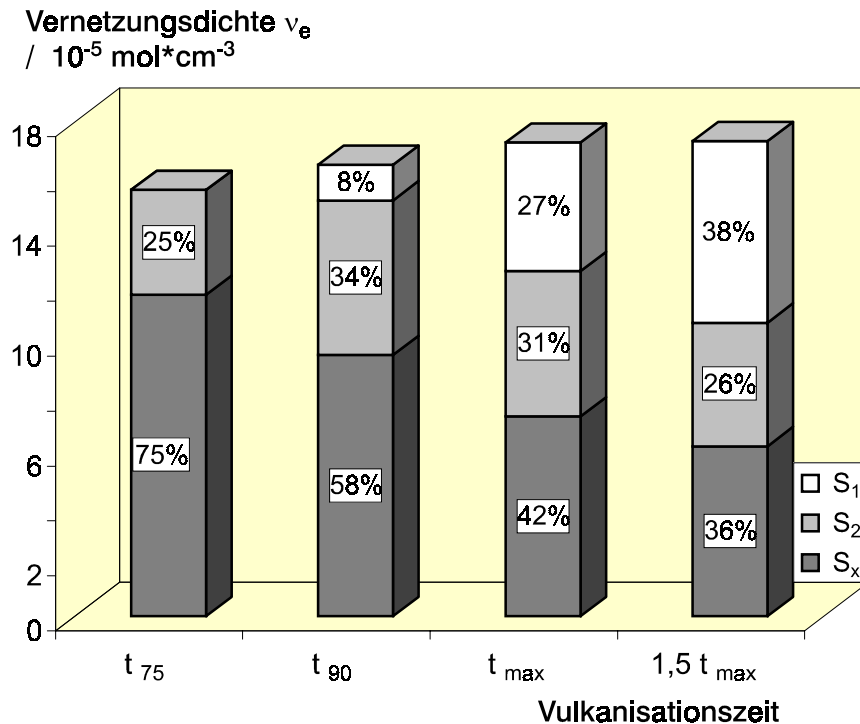


Abbildung 79: Netznotenstrukturanalyse der CBS-Vulkanisate mit SEV System; Vulkanisationszeit bezogen auf maximales Drehmoment (t_{\max}).

Die Netznotenstrukturanalyse des CBS-SEV-Systems (Abbildung 79) ergibt für das Vulkanisat mit einem Umsatz von 75 % hauptsächlich polysulfidische Vernetzungsstellen (75 %) und einen Anteil von 25 % für die disulfidischen Netznoten. Bei einem Umsatz von 90 % ist die Netznotenverkürzung bereits soweit fortgeschritten, daß monosulfidische Netznoten mit einem Anteil von 8 % detektierbar sind. Mit längerer Heizzeit schreitet diese Netznotenverkürzung weiter fort. Es kommt jedoch auch bei $1,5 \cdot t_{\max}$ zu keinem Abbau der Schwefelbrücken; das SEV-System zeigt keine Reversion wie das CV-System.

Beim CBS-EV-System (Abbildung 80) beginnt die Netznotenverkürzung schon zu einem frühen Zeitpunkt. Bereits bei t_{75} sind 11 % der Netznoten monosulfidisch. Bis zum maximalen Umsatz steigt nicht nur die Netzbogendichte sondern auch der Anteil monosulfidischer Schwefelbrücken an. Das schnelle Fortschreiten der Netzbrückenverkürzung - im besonderen der polysulfidischen Schwefelbrücken - läßt darauf schließen, daß die polysulfidischen Netznoten des EV-Systems einen geringeren Schwefelanteil aufweisen als beim CV-System.

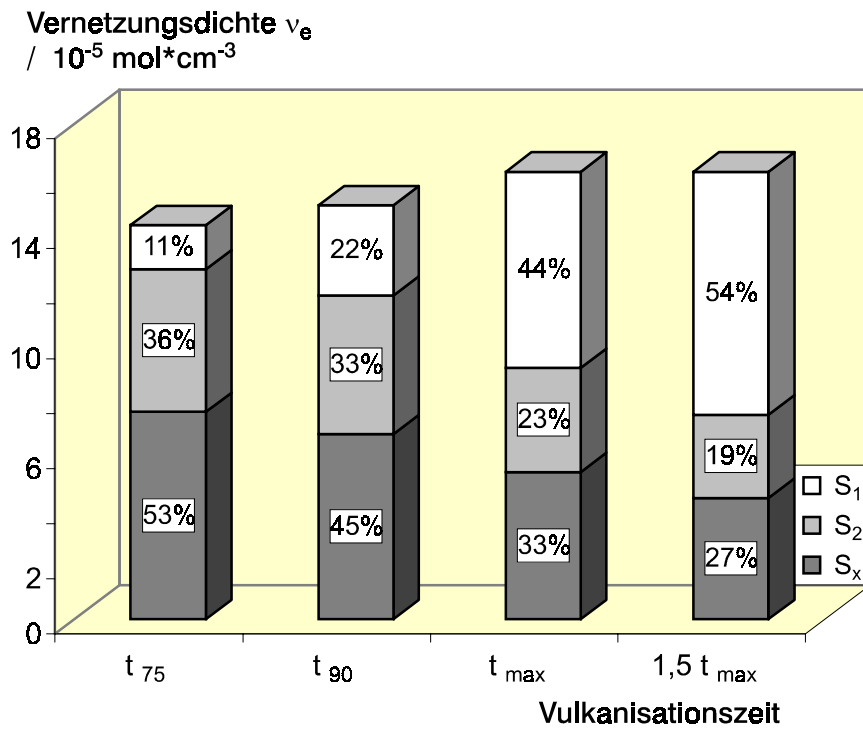


Abbildung 80: Netzknotenstrukturanalyse der CBS-Vulkanisate mit EV System; Vulkanisationszeit bezogen auf maximales Drehmoment (t_{\max}).

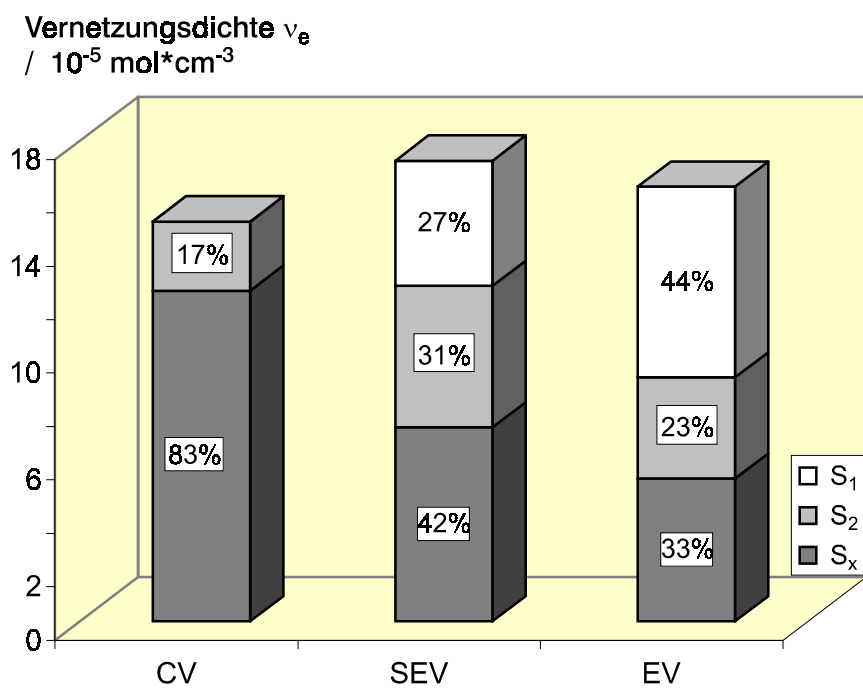


Abbildung 81: Vergleich der drei CBS-Systeme bei t_{\max} .

Der Vergleich der drei t_{\max} -Vulkanisate des Beschleunigers N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1** (Abbildung 81) zeigt die Abhängigkeit der Netzknotenstruktur vom Beschleuniger/Schwefel-Verhältnis. Je höher dieses Beschleuniger/Schwefel-Verhältnis desto höher ist der Anteil der monosulfidischen Schwefelbrücken. Das Vulkanisat ist thermisch stabiler, was sich auch in der Reversionsneigung der einzelnen Vulkanisationssysteme widerspiegelt. Auch die Unterschiede, die sich im Druckverformungsrest der unterschiedlichen Vulkanisate zeigen, haben ihre Begründung in der Netzknotenstruktur. Je geringer der Anteil polysulfidischer Netzknoten, desto geringer die bleibende Verformung.

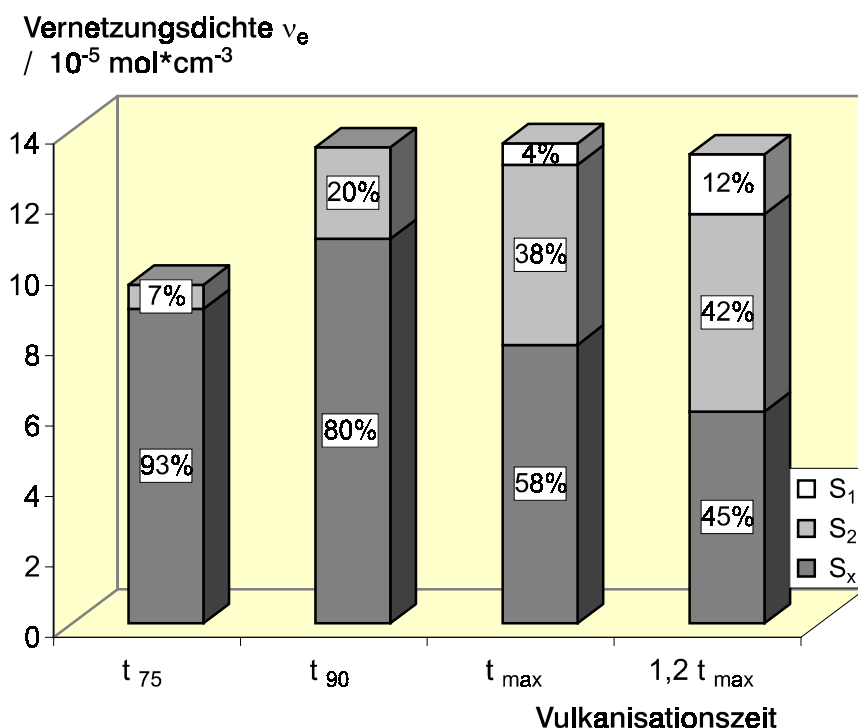


Abbildung 82: Netzknotenstrukturanalyse der DCBS-Vulkanisate mit SEV System; Vulkanisationszeit bezogen auf maximales Drehmoment.

Die Netzknotenstrukturanalyse des DCBS-SEV-Systems (Abbildung 82) ergibt für das t_{75} - und das t_{90} -Vulkanisat hohe Anteile an polysulfidischen Netzknoten. Bei einem Umsatz von 75 % sind bis auf einen kleinen Teil von 7 % fast alle Netzknoten polysulfidisch. Beim t_{\max} -Vulkanisat ergibt die Netzknotenverkürzung einen Anteil von 4 % für die monosulfidischen Schwefelbrücken, der für das Vulkanisat bei $1,2 \cdot t_{\max}$ auf 12 % ansteigt.

Der Vergleich der t_{\max} -Vulkanisate der beiden untersuchten Beschleuniger zeigt nochmals den Unterschied in der Vernetzungseffizienz dieser beiden Sulfenamide (vgl. Abbildung 83). Das CBS **1** ergibt bei gleicher molarer Dosierung eine höhere

Netzbogendichte als das DCBS 6. Die um den Faktor 7 geringere Geschwindigkeitskonstante des DCBS 6 führt bei einer etwas kürzeren Inkubationsphase zu einer Differenz der Vernetzungsdichte von $v_e = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$. Neben der Vernetzungsausbeute ergibt sich auch ein deutlicher Unterschied in der Netzknotenstruktur.

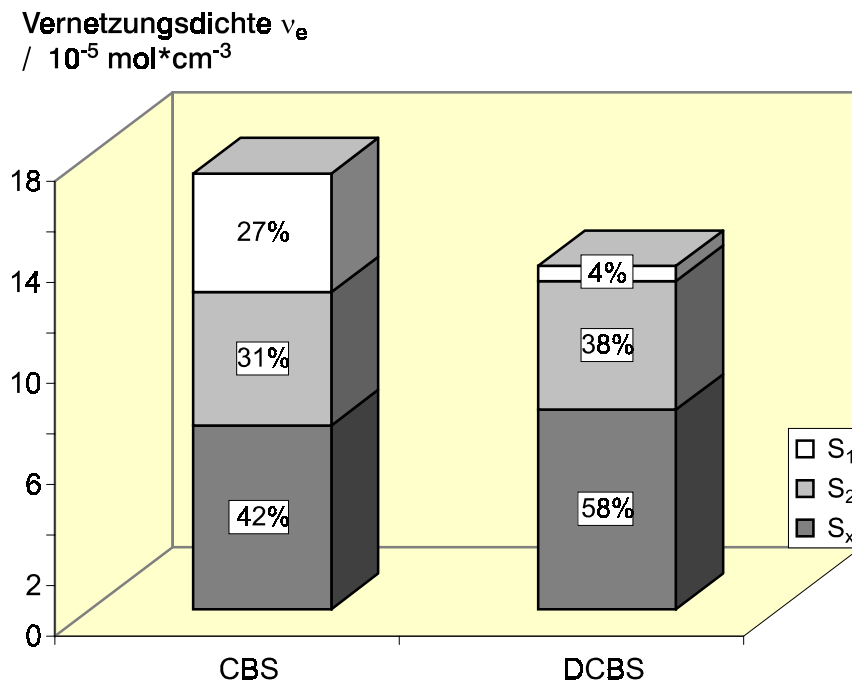


Abbildung 83: Vergleich der beiden SEV-Systeme der Beschleuniger CBS 1 und DCBS 6 bei t_{\max} .

Das DCBS-Vulkanisat hat bei t_{\max} nur einen Anteil an monosulfidischen Netzknoten von 4 % gegenüber 27 % monosulfidischer Schwefelbrücken beim CBS-Vulkanisat. Die Netzknotenverkürzung von polysulfidischen Schwefelbrücken über di- zu monosulfidischen Schwefelbrücken ist ein thermischer Prozeß, der bei längerer Vulkanisationszeit zum Tragen kommt. Da das CBS 1 aber trotz kürzerer effektiver Vulkanisationszeit ($t_{\max}(\text{CBS}) = 21,0 \text{ min}$) gegenüber dem DCBS 6 ($t_{\max}(\text{DCBS}) = 28,3 \text{ min}$) einen höheren monosulfidischen Anteil aufweist, läßt dieses darauf schließen, daß das DCBS 6 längere polysulfidische Netzbrücken bildet als das CBS 1.

Die unterschiedliche Struktur des Aminrestes des Beschleunigers wirkt sich in mehreren Punkten aus:

- Der geringere sterische Anspruch des Cyclohexylamins führt für das N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1** zu einer besseren Vernetzungsausbeute, also zu einer höheren Vernetzungsdichte v_e .
- Eine höhere Geschwindigkeitskonstante beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, dem Zerfall des Beschleunigers N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1**, und damit zu einer schnelleren Vernetzungsreaktion.
- Eine Netzknotenstruktur mit höherem monosulfidischem Anteil für die CBS-Systeme, der zu einer besseren thermischen Stabilität und geringeren bleibenden Verformung der Vulkanisate führt.

6.1.2 Triphenylphosphin-Abbau

Zur Bestimmung der mittleren Kettenlänge der polysulfidischen Schwefelbrücken wird die Methode des Triphenylphosphin-Abbaus angewendet. Laut Literatur /148/ kommt es bei der Umsetzung von Polysulfiden mit Triphenylphosphin zu einem Abbau der Schwefelketten und gleichzeitiger Bildung von Triphenylphosphinsulfid. Dieses soll quantifiziert werden und unter Berücksichtigung der Netzbogendichte und Netzknotenstruktur in eine mittlere Schwefelkettenlänge der polysulfidischen Schwefelbrücken umgerechnet werden.

Um eine gute Quellung der Vulkanisate zu gewährleisten, wurden Abbaureaktionen in Piperidin und einem Gemisch aus Toluol/Piperidin bei 80 °C unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Dabei kommt es zu einer vollständigen Zersetzung der Probestücke. Weitere Versuche zeigten, daß allein das Einwirken von Piperidin bei 80 °C innerhalb von 72 h bei einem CBS-Vulkanisat (SEV) mit gleichen Anteilen S_1 , S_2 und S_x zu einer Reduktion der Netzbogendichte von $v_e = 15 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ auf $v_e = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ kommt. Da sich gezeigt hat, daß Piperidin bei 80 °C zu einer starken Schädigung des Netzwerkes führt, wurde die Abbaureaktion in Toluol mit einem Zusatz von 3 % DMF (als polarer Katalysator) bei 80 °C unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Diese Reaktion führte ebenfalls zu einer Reduktion der Netzbogendichte auf einen Wert von $v_e = 11 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$. Die Reaktionskontrolle mittels GC hat gezeigt, daß die Bildung von Triphenylphosphinsulfid sofort nach Reaktionsbeginn einsetzt. Allerdings setzt auch die Bildung von Triphenylphosphinoxid ein, welches aus dem

Sulfid gebildet wird. Dieses ist auf Undichtigkeiten in der Apparatur zurückzuführen und macht eine Quantifizierung des Sulfids unmöglich.

Um die Oxidation des Triphenylphosphinsulfids zu vermeiden, wurde auf die Methode von *Moore* und *Trego* /148/ zurückgegriffen. Hierbei wird das Vulkanisat mit dem Triphenylphosphin unter Ausschluß von Luft in eine Glasampulle eingeschmolzen und 96 h auf 80 °C erhitzt. Allerdings wurde statt Benzol als Lösungsmittel Toluol verwendet. Auch bei dieser Reaktion werden die Probekörper stark angegriffen. Laut Literatur /148/ kommt es zu keiner Veränderung der Vernetzungsdichte. Die Gleichgewichtsquellungsmessung der abgebauten Probekörper ergab jedoch eine Abnahme der Netzbogendichte von $v_e = 15 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ auf $v_e = 9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$. Von einer weiteren Anwendung dieser Methode wurde daher abgesehen.

6.2 Entstehung von Zinksulfid

6.2.1 Methodenüberprüfung

Zur Methodenüberprüfung wurde sichergestellt, daß durch die Salzsäure nur Zinksulfid zersetzt wird und das Schwefelnetzwerk nicht in seiner Netzbogendichte und Netzknotenstruktur verändert wird. Die Differenz der durch Elementaranalyse bestimmten Schwefelmenge vor und nach der Behandlung des Vulkanisats mit Salzsäure kann also dem abgebauten Zinksulfid zugeschrieben werden. Außerdem wurde an einem peroxidisch vernetzten Vulkanisat, dem vor der Vernetzung Zinksulfid zugesetzt wurde, sichergestellt, daß die Zersetzung durch die Salzsäure vollständig ist. Die Elementaranalyse auf Schwefel ergab einen Restbetrag von 6 %, d. h. das eingesetzte Zinksulfid konnte fast vollständig zersetzt und extrahiert werden.

6.2.2 CBS-Vulkanisate

Betrachtet man das CV-System des CBS (s. Abbildung 84) so wird deutlich, daß bereits zum Zeitpunkt von t_{50} etwas über 10 mol% des eingesetzten Zinkoxids zu Zinksulfid umgesetzt worden sind. Es wird also schon zu einem sehr frühen Zeitpunkt Schwefel anorganisch gebunden, der dann für die Vernetzungsreaktion nicht mehr zur Verfügung steht. Dies läßt die Vermutung zu, daß das Zinksulfid somit nicht – wie bisher allgemein angenommen – nur für die Netzknotenverkürzung verantwortlich gemacht werden kann. Der Anteil an Zinksulfid steigt dann bis zu einem Betrag von ca. 55 mol% des eingesetzten Zinkoxids an. Unter

Berücksichtigung der eingesetzten Konzentration an Zinkoxid ($2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$) und der maximalen Vernetzungsdichte von $v_e = 15,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ ergibt sich, daß die Konzentration des gebildeten Zinksulfids ($14,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$) in der gleichen Größenordnung liegt wie die Konzentration der Netzknoten. Diese Vernetzungsdichte setzt sich aus physikalischen Verhakungen und chemischen Verknüpfungen zusammen. Im Rahmen der Fehlergrenzen der Methoden läßt sich daher sagen, daß pro chemischem Netzknoten mehr als ein Molekül Zinksulfid gebildet wird.

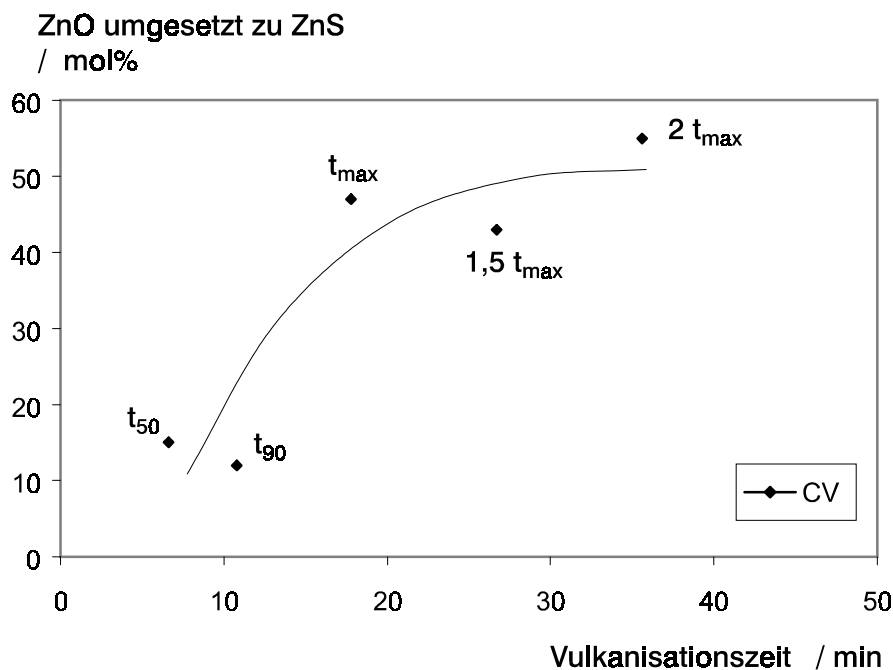


Abbildung 84: Bildung von Zinksulfid während der Vulkanisation beim CBS-CV-Systems.

Die Untersuchungen zeigen außerdem, daß beim CV-System noch bis zu $1,5 t_{max}$ Schwefel ins Netzwerk eingebaut wird. Da zu diesem Zeitpunkt die Vulkanisation bereits in die Reversion, also in den Abbau von Schwefelbrücken, übergegangen ist, kann man darauf schließen, daß zu diesem Zeitpunkt der Schwefel nicht mehr in vernetzungsaktive Modifikationen eingebaut wird.

Beim semi-EV-System findet man wie bereits beim CV-System schon bei t_{50} ca. 10 mol% des eingesetzten Zinkoxids als Zinksulfid wieder (s. Abbildung 85).

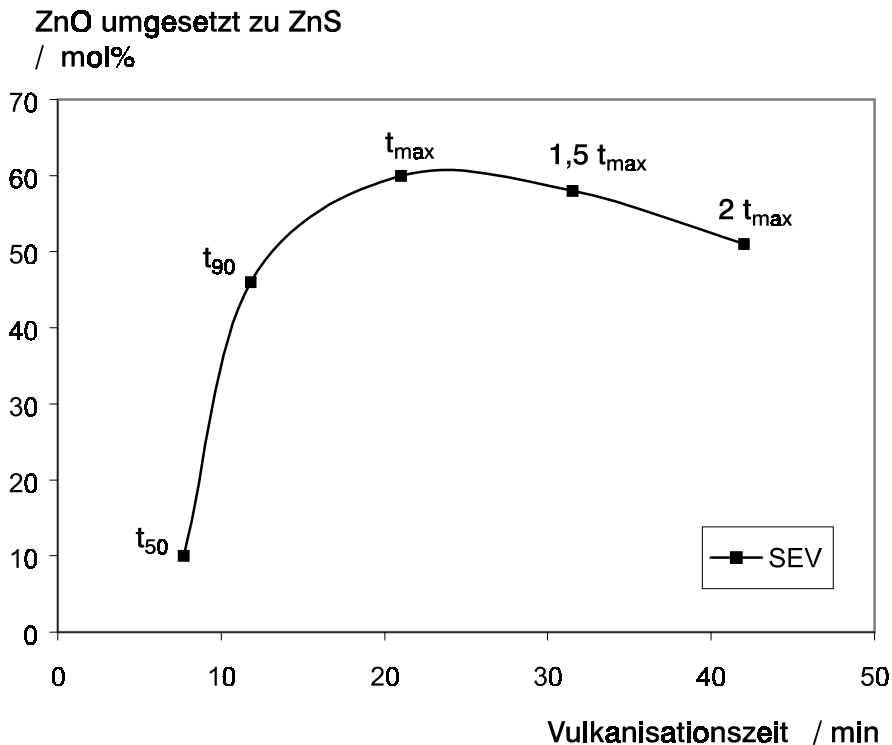


Abbildung 85: Bildung von Zinksulfid während der Vulkanisation beim CBS-SEV-Systems.

Der Kurvenverlauf ist hierbei allerdings steiler, die Bildung von Zinksulfid ist zum Zeitpunkt von t_{max} beendet. Beim SEV-System findet sich in Bezug auf die Konzentrationen des Zinksulfids und der Netzknoten bei t_{max} die gleiche Übereinstimmung wie beim CV-System. Auch hier wird im Rahmen der Fehlergrenzen pro Netzknoten mehr als ein Molekül Zinksulfid gebildet.

Der Einbau des Schwefels ins Netzwerk ist bereits bei t_{50} oder früher abgeschlossen. Danach nimmt der Anteil des Schwefels im Netzwerk wieder ab. Dies läßt darauf schließen, daß zu diesem Zeitpunkt bereits die Netzknotenverkürzung einsetzt und daß außerdem der Schwefel, der für die weitere Knüpfung von Netzstellen bis zum maximalen Umsatz benötigt wird, bereits an die Matrix gebunden ist.

Beim EV-System (s. Abbildung 86) ist wie beim semi-EV-System der Schwefel einbau ins Netzwerk bereits zum Zeitpunkt von t_{50} oder früher beendet. Bei t_{50} sind 10 mol% Zinksulfid bei $1,5 t_{max}$ 30 mol% gebildet. Beim EV-System ist die Konzentration des Zinksulfids geringer als die der gebildeten Netzknoten. In diesem Fall müssen weitere Untersuchungen zeigen, ob dieses auf fehlerhafte Ergebnisse der Analyse zurückzuführen ist, oder ob im Fall des hohen Beschleuniger/Schwefel-Verhältnisses diese Übereinstimmung nicht zu finden ist.

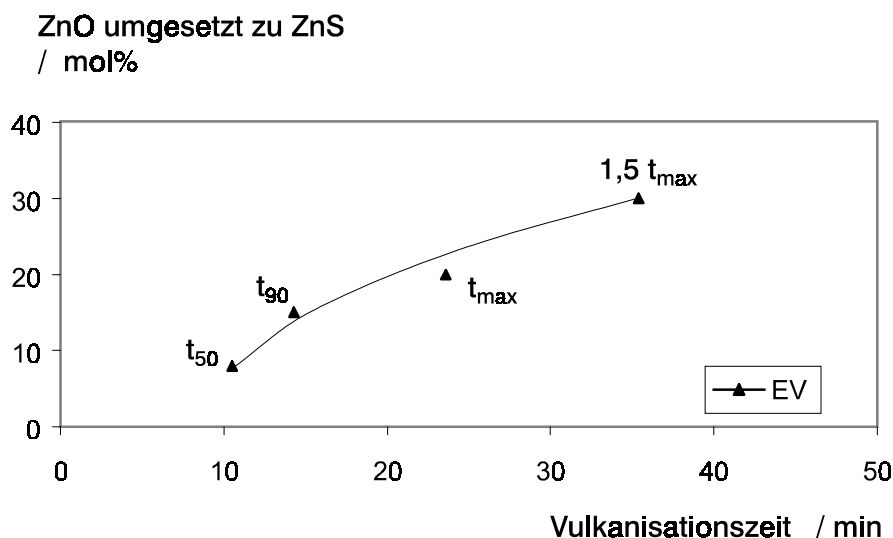


Abbildung 86: Bildung von Zinksulfid während der Vulkanisation beim CBS-EV-Systems.

Bei allen drei untersuchten CBS-Systemen konnte bereits bei einem Umsatz von 50 % die Bildung von ca. 10 % Zinksulfid nachgewiesen werden. Damit sind Zink(II)ionen und vor allem der Vernetzer Schwefel für die Vernetzungsreaktion inaktiv gebunden. Die Konzentration des Zinksulfids zum Zeitpunkt von t_{max} läßt auf eine Beteiligung der Zink(II)ionen an der Vernetzungsreaktion schließen. In Abbildung 87 ist dieses nach einem Vorschlag von *Porter* /61/ für die Bildung polysulfidischer Netzknoten gezeigt. Hierbei wird beim nucleophilen Angriff das allylische Proton abgespalten und unter Bildung von Zinksulfid und eines polysulfidischen Benzothiazolylrestes ein polysulfidischer Netzknoten gebildet. Für einen disulfidischen Benzothiazolylrest konnten mit Hilfe der HPLC-MS-Untersuchungen eindeutige Belege gefunden werden. Ebenso konnte mit den HPLC-MS-Untersuchungen das Vorhandensein des 2,2'-Dibenzothiazolyltrisulfids **14** gezeigt werden, daß nach *Porter* bei der Aktivierung der Netzknoten-vorstufen gebildet wird. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen eine Beteiligung der Zink(II)ionen an der Vernetzungsreaktion und stützen den von *Porter* postulierten Reaktionsmechnismus zur Bildung polysulfidischer Netzknoten.

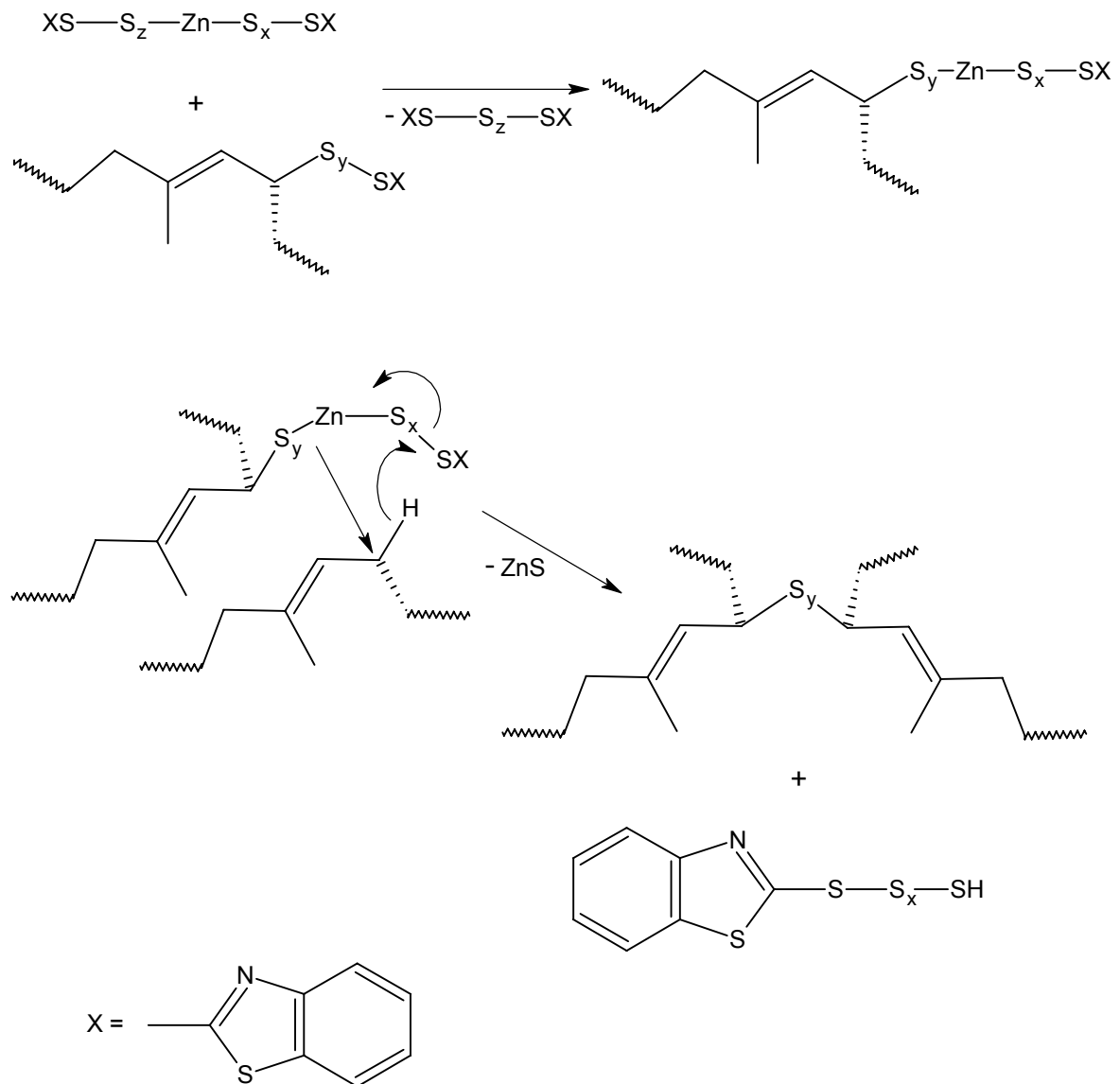


Abbildung 87: Bildung eines polysulfidischen Netzknotens, nach Porter /61/.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen der beschleunigten Schwefelvernetzung mit Sulfenamiden durchgeführt. Dabei wurden die löslichen Reaktionsprodukte des Vernetzungssystems, das Schwefelnetzwerk und während der Vulkanisation entstandenes Zinksulfid analysiert.

Für die neue Methode der HPLC-MS-Kopplung wurden Analysenbedingungen gefunden, die es erlauben, den Beschleuniger N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1** (CBS) und dessen Reaktionsprodukte massenspektroskopisch zu untersuchen. Dabei konnten eindeutige Belege für das Benzothiazolylhydrogendisulfid **12** und das 2,2'-Dibenzothiazolyltrisulfid **14** gefunden werden. Weiterhin ergab die MS-Analyse Hinweise auf höhersulfidische Dibenzothiazolylsulfide.

Die gaschromatographische Analyse der Vulkanisatextrakte ergab ein ähnliches Produktspektrum wie ältere Untersuchungen der Vulkanisationsdämpfe.

Bei der Extraktanalyse mittels HPLC-UV der Vulkanisate unterschiedlicher Vernetzungssysteme wurden vulkanisationszeitabhängige Konzentrationsprofile des eingesetzten Schwefels und Beschleunigers sowie deren löslicher Hauptprodukte erstellt. Dabei konnte der Zerfall des Beschleunigers als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für die Vernetzungsreaktion identifiziert werden.

Die Netzknotenstrukturanalyse der gleichen Vernetzungssysteme der beiden untersuchten Beschleuniger N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **1** und N,N-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid **6** zeigte die Abhängigkeit der Netzknotenstruktur vom Beschleuniger/Schwefel-Verhältnis und von der Struktur des Beschleunigers.

Die Quantifizierung des bei der Vernetzungsreaktion entstehenden Zinksulfids ergab, daß bereits zum Zeitpunkt von t_{50} Zinkoxid zu Zinksulfid umgesetzt worden ist. Die Korrelation der Konzentration des Zinksulfids zur Konzentration der Netzknoten läßt den Schluß zu, daß Zink(II)ionen an der Vernetzungsreaktion beteiligt sind.

Die Summe der Ergebnisse stützt den von *Porter* /61/ postulierten Mechanismus zur Bildung polysulfidischer Netzknoten.

8 Experimenteller Teil

8.1 Verwendete Chemikalien

8.1.1 Lösungsmittel

Aceton	Fluka, puriss. p.a., 99,5 %
Acetonitril	Baker, HPLC-Grade
Diethylether	Fluka, puriss. p.a., 99,5 %
Dioxan	Fluka, puriss., absolut über Molsieb
Dichlormethan	Fluka, puriss. p.a., >99,9 %
Toluol	Fluka, puriss. p.a., 99,5 %
Wasser	Baker, HPLC-Grade

8.1.2 Reagenzien

Benzothiazol	Aldrich, 96 %
CBS	BAYER AG, Vulcacit CZ
DCBS	BAYER AG, Vulcacit DZ
n-Hexylmercaptan	Aldrich, 95 %
2-Mercaptobenzothiazol	Fluka, puriss p.a., 99 %
Naturkautschuk	Weber & Schaer, pale crepe 1
iso-Propylmercaptan	Aldrich, 98 %
Schwefel	Kali-Chemie, technisch
Stearinsäure	Henkel, technisch
Triphenylphosphin	Fluka, purum, 98 %
Zinkoxid, RS	Grillo Zinkoxid GmbH, 99,5 %

8.2 Netzwerksynthese

Herstellung der Kautschukmischungen

Die Kautschukmischungen werden auf einem Walzwerk der Fa. Troester WNU 1 (Walzendurchmesser 100 mm, Walzenlänge 250 mm) hergestellt. Der Kautschuk wird zunächst 1 min zur Ausbildung eines homogenen Fells allein auf der Walze mastiziert. Anschließend erfolgt innerhalb von 4 min die Zugabe des Zinkoxids und des Schwefels und während weiterer 4 min die Zugabe des Beschleunigers und der Stearinsäure. Zum Homogenisieren wird die Mischung innerhalb 2 min sechsmal Überkopf gestürzt. Die Walzentemperatur beträgt $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, die Friktion 16:20 und die Spaltbreite 2 mm.

Herstellung der Elastomernetzwerke

Die Mischungen werden in einer 1 mm starken Form in einer elektrischen Heizpresse der Fa. Wichert & Söhne vulkanisiert. Die Vernetzungstemperatur beträgt $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, der Pressdruck $p = 100\text{ bar}$. Die Vernetzungszeit wird mittels eines Rheometers der Fa. Monsanto vom Typ Rheometer MDR 2000E ermittelt. Die Aufnahme der Rheometerkurven erfolgt dabei online mit der Software Alpha 2000 R Version 2.0 der Fa. Scarabaeus GmbH.

Die Probekörper für die Extraktion werden direkt im Rheometer hergestellt und anschließend in flüssigem Stickstoff abgeschreckt.

8.3 Untersuchungsmethoden

Extraktion

0,4 g kleingeschnittene Probe werden genau eingewogen und mit 10 mL Dioxan/Acetonitril (2:1) in einem Spitzkolben über Nacht (14 h) im Ultraschallbad extrahiert. Der Extrakt wird ohne weitere Aufarbeitung mittels HPLC, HPLC-MS oder GC untersucht.

HPLC

THERMOQUEST LC 4000, CHROMQUEST Software

Säule: RP 18, Nucleosil, 25 cm Länge, ID 4,6 mm, 5 μm

Detektor: UV ($\lambda = 275\text{ nm}$)

Mobile Phase: Gradientenelution

Flußrate: 1,0 mL/min

Gradient der mobilenPhase:

Zeit / min	0	20	40	45	50
% ACN	44	100	100	44	44
% H2O	56	0	0	56	56

HPLC-MS

THERMOQUEST LCQ, EXCALIBUR Software

Säule: RP 18, Reprosil, 20 cm Länge, ID 2 mm

Detektor: UV ($\lambda = 275$ nm)

MS, APCI

Mobile Phase: Gradientenelution

Flußrate: 0,4 mL/min

APCI-Bedingungen:

Sprühkopftemperatur: 450 °C

Vernebelungsgas (N₂): 60 arb

Corona-Nadel: 5 μ A

Kapillaren-Temperatur: 150 °C

Kapillaren-Spannung: 18 V

Gradient der mobilenPhase:

Zeit / min	0	20	45	50	55
% ACN	44	100	100	44	44
% H ₂ O	56	0	0	56	56

GC-MS

HEWLETT PACKARD GC 5890 II / MSD 5971A, CHEMSTATION-Software G1034C mit WILEY Spektrenbibliothek (130 000 Einträge) und DIK Spektrenbibliothek.

Säule: 60 m HP-5 MS, ID 0,25 mm, Filmdicke 0,25 μ m

Trärgas: Helium

Injektor: 250 °C

Detektor: 280 °C

Programm: 40 °C - 2 min - 10 °C/min - 280 °C – 20 min

Scan-Mode: Massenbereich 15 - 400 m/z , Threshold 200, 1,9 Scans/s

Solvent delay: 5,0 min (Dichlormethan)

Gleichgewichtsquellungsmessungen

1 mm starke kreisförmige, vernetzte Probekörper mit einem Durchmesser von $\varnothing = 16$ mm werden in 50 mL Schraubdeckelgläsern, die mit ca. 30 mL Lösungsmittel (Toluol) gefüllt sind, gegeben. Die verschlossenen Schraubdeckelgläser werden auf einem Laborschüttler langsam bewegt. Nach 24 h wird das Lösungsmittel ausgetauscht. Nach 48 h im Lösungsmittel wird bei ungefüllten Proben Gewichtskonstanz erreicht. Die Probekörper werden vorsichtig mit einem Papier trockengetupft und ausgewogen. Über die Menge des vom Probekörper aufgenommenen Lösungsmittels wird der Polymervolumenbruch bestimmt.

Netzwerkabbau (Thiol-Amin-Methode)

Zunächst wird die Netzbogendichte von 1 mm starken Probekörpern mittels Gleichgewichtsquellungsmessungen in Toluol bestimmt. Die ermittelte Netzbogendichte setzt sich aus Anteilen mono-, di- und polysulfidischen Netzbögen zusammen. Anschließend werden die Probekörper im Vakuum bei Raumtemperatur vom Lösungsmittel befreit. Ein Teil der Probekörper wird über Nacht in n-Heptan gequollen und danach mit einer Lösung von i-Propylthiol (0,4 molar) und Piperidin (0,4 molar) in n-Heptan versetzt. Mittels dieser Lösung werden selektiv die polysulfidischen Netzknoten abgebaut. Die Probekörper verbleiben unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) für 2 h in der Reaktionslösung. Danach werden die Probekörper dreimal für 45 min in Petrolether von der Reaktionslösung entquollen und schließlich im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet. Über Gleichgewichtsquellungsmessungen in Toluol wird anschließend wiederum die Netzbogendichte bestimmt. Aus der Differenz der Netzbogendichten vor und nach der Reaktion mit der i-Propylthiol/Piperidin-Lösung wird der Anteil an polysulfidischen Netzbögen bestimmt.

Der zweite Teil der Probekörper wird in eine 1 molare Lösung von n-Hexylthiol in Piperidin (50 mL Reaktionslösung/g Kautschuk) gegeben. Die Probekörper verbleiben 48 h lang unter Wasserstrahlvakuum in dieser Reaktionslösung. Während dieser Zeit werden die poly- und disulfidischen Netzknoten quantitativ abgebaut. Auch diese Probekörper werden dreimal mit Petrolether versetzt, um sie von der Reaktionslösung zu befreien. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum (Gewichtskonstanz) wird bei diesen Probekörpern mittels Gleichgewichtsquellungsmessungen in Toluol die Netzbogendichte bestimmt; in diesem Fall ausschließlich auf monosulfidische Schwefelbrücken zurückzuführen. Die Differenz der Netzbogendichten nach dem Abbau mit i-Propylthiol/Piperidin und

nach dem Abbau mit n-Hexylthiol/Piperidin ergibt den Anteil der disulfidischen Schwefelknoten. Aus unabhängigen Wiederholungsmessungen ergibt sich die experimentelle Genauigkeit der Netzbogendichte nach Gleichgewichtsquellungs-messungen zu $\pm 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, wobei der Fehler innerhalb eines Probenmaterials deutlich geringer ist.

Untersuchung auf Zinksulfid

0,4 g Vulkanisat werden in kleine Würfel geschnitten (Kantenlänge ca. 1 mm) und zweimal mit je 10 mL Dioxan/Acetonitril (2:1) mindestens 10 h im Ultraschallbad extrahiert. Nach dem Trocknen (40 °C) im Vakuum wird der Schwefelgehalt eines Teiles der Probe mittels Elementaranalyse bestimmt. Die restliche Probe wird mit 10 mL Diethylether ca. eine Std. unter Rühren angequollen und dann mit 10 mL konz. Salzsäure versetzt. Nach weiterem Rühren (1 h) wird die Reaktionslösung abgegossen und die Probe über Nacht mit Aceton im Soxhlet extrahiert. Nach dem Trocknen (40 °C) im Vakuum wird wiederum eine Elementaranalyse zur Bestimmung des Schwefelgehaltes durchgeführt. Aus der Differenz der beiden Schwefelgehalte wird der Gehalt an Zinksulfid in der Probe berechnet.

9 Literatur

- 1 D. Hosler, S. L. Burkett, M. J. Tarkanian, *Science* **284**, 1988 (1999)
- 2 L. Mott, K. Dinges, Kap. 3.5, S. 240, in "Polymere Werkstoffe", Bd. II, Technologie 1, H. Batzer (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984
- 3 M. v. Duin, *Rubber Chem. Technol.* **74**, 138 (2001)
- 4 K. Dinges, Kap. 2, S. 329, in "Polymere Werkstoffe", Bd. III, Technologie 2, H. Batzer (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984
- 5 K. W. Dalgarno, *Rubber Chem. Technol.* **71**, 133 (1998)
- 6 P. S. Ravishankar, N. R. Dharmarajan, *Rubber Chem. Technol.* **71**, 131 (1998)
- 7 M. Binet-Szulman, *J. Polym. Eng.*, 121 (1993)
- 8 K. Azaar, R. Granger, I. D. Rosca, J. M. Vergraud, *Gummi Fasern Kunstst.* **54**, 236 (2001)
- 9 P. M. Lewis, *NR-Technology* **17**, 57 (1986)
- 10 N. J. Morrison, M. Porter, *Rubber Chem. Technol.* **57**, 63 (1984)
- 11 B. A. Dogadkin, Z. N. Tarasova, I. I. Gol'berg, *Proc. Fourth Rubb. Technol. Conf.*, 65 (1962)
- 12 A. J. Parker, N. Kharasch, *Chem. Rev.* **59**, 583 (1959)
- 13 L. Field, Kap. 7 in "Organic Chemistry of Sulfur", S. Oae (Ed.), Plenum Press, New York (1977)
- 14 A. Y. Coran, Kap. 7, S. 339, in "Science and Technology of rubber", 2nd Ed., J. E. Mark, B. Erman, F. Eirich (Eds.), Academic Press, San Diego (1994)
- 15 A. D. Sullivan, J. Cynthia, J. Hann, G. H. Kuhls, *Rubber Chem. Technol.* **65**, 488 (1992)
- 16 C. M. de la Condamine, *Mem. Acad. Roy. Sci.* **17**, 319 (1751) aus: H. Morawetz, "Polymers, the Origins and Growths of a Science", Dover Publications, Inc., New York (1985)
- 17 G. B. Kauffmann, *Chemistry & Industry*, 674 (2000)
- 18 Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th, completely rev. ed., Vol. A 23, VCH Weinheim (1993), 221-472

- 19 W. Hoffmann, Kap. 2.3, S. 113, in "Vulkanisation & Vulkanisationshilfsmittel" Farbenfabrik Bayer AG (Hrsg.), Verlag Berliner Union GmbH, Stuttgart (1965)
- 20 C. Goodyear, US Patent 3633 (1844)
- 21 H.-W. Engels, U. Eisele, Angew. Makromol. Chem., **202/203**, 63 (1992)
- 22 G. Oenslager, Ind. Eng. Chem. **25**, 232 (1933)
- 23 F. Hoffmann, K. Gottlob, Farbenfabriken v. F. Bayer & Co, DE Patent 265221 (1912); Chem. Abstr. **8**, 435 (1914)
- 24 F. Hoffmann, K. Gottlob, Farbenfabriken v. F. Bayer & Co, DE Patent 280198 (1914); Chem. Abstr. **9**, 1408 (1915)
- 25 K. Gottlob, Gummizeitung **30**, 303 (1916)
- 26 K. Gottlob, Gummizeitung **33**, 87 (1918)
- 27 C. W. Bedford, L. B. Sebrell, Ind. Eng. Chem. **13**, 1034 (1921)
- 28 L. B. Sebrell, C. E. Boord, Ind. Eng. Chem. **15**, 1009 (1923)
- 29 L. B. Sebrell, C. W. Bedford, Goodyear Tire & Rubber Co., US Patent 1544687 (1925); Chem. Abstr. **19**, 2760 (1925)
- 30 G. Bruni, E. Romani, Ind. Rubber Journ. **62**, 18 (1921)
- 31 G. Bruni, E. Romani, India Rubber World **67**, 20 (1922)
- 32 L. B. Sebrell, C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc. **45**, 2390 (1923)
- 33 J. Teppema, L. B. Sebrell, J. Am. Chem. Soc. **49**, 1748 (1927)
- 34 D. G. Lloyd, Mater. World **2**, 480 (1994)
- 35 E. Zucker, L. Orthner, M. Bögemann, IG Farbenindustrie AG (Frankfurt/M.), DR Patent 573570 (1933); Chem. Abstr. **27**, 4442 (1933)
- 36 E. Zucker, L. Orthner, M. Bögemann, IG Farbenindustrie AG (Frankfurt/M.), DR Patent 587608 (1933); Chem. Abstr. **28**, 1892 (1934)
- 37 E. Tschunkur, H. Köhler, IG Farbenindustrie AG (Frankfurt/M.), DR Patent 615580 (1935); Chem. Abstr. **29**, 8408 (1935)
- 38 Monsanto Chem. Co, FR Patent 841753 (1939); Chem. Abstr. **34**, 4611 (1940)

- 39 E. Zaucker, IG Farbenindustrie AG (Frankfurt/M.), DR Patent 586351 (1933); Chem. Abstr. **28**, 687 (1934)
- 40 M. W. Harman, Monsanto Chem. Co., US Patent 2191657 (1940); Chem. Abstr. **34**, 4610 (1940)
- 41 Farbenfabriken Bayer AG, BR Patent 839667 (1960); Chem. Abstr. **55**, 3102 (1960)
- 42 R. C. Kinstler, American Cyanamid Co., DB Patent 950465 (1956); Chem. Abstr. **53**, 8164 (1959)
- 43 Formeln und Tabellen für die Elastomer-Verarbeitung, W. Kleemann, K. Weber, Dr. Gupta Verlag, (1994)
- 44 Rubber Chemistry, J. A. Brydson, Kap. 8, Applied Science Publishers Ltd., London (1978)
- 45 N. Sombatsompop, Polym.-Plast. Technol. Eng. **37**, 333 (1998)
- 46 Lehrbuch der Anorganischen Chemie, A. F. Hollemann, E. Wiberg, 91.-100., verbesserte und stark erweiterte Auflage, DeGruyter, Berlin (1985), S. 478, 811
- 47 L. Mullins, J. Appl. Polym. Sci. **2**, 1 (1959)
- 48 T. A. Witten, S. T. Milner, Z.-G. Wang, in "Multiphase Macromolecules System", B. M. Culbertson (Ed), Plenum Press (1989)
- 49 C. G. Moore, L. Mullins, P. McL. Swift, J. Appl. Polym. Sci. **5**, 293 (1961)
- 50 S.-S. Choi, J. Appl. Polym. Sci. **75**, 1378 (1999)
- 51 M. Porter, S. 165, in "The Chemistry of Sulfides", A. V. Tobolsky (Ed.), Interscience, New York (1968)
- 52 C. G. Moore, A. A. Watson, J. Appl. Polym. Sci. **8**, 581 (1964)
- 53 R. H. Campbell, R. W. Wise, Rubber Chem. Technol. **37**, 635 (1964)
- 54 C. G. Moore, B. R. Trego, J. Appl. Polym. Sci. **8**, 1957 (1964)
- 55 T. D. Skinner, A. A. Watson, Rubber Chem. Technol. **42**, 404 (1969)
- 56 C. R. Parks, D. K. Parker, D. A. Chapman, W. L. Cox, Rubber Chem. Technol. **43**, 572 (1970)

- 57 C. R. Parks, D. K. Parker, D. A. Chapman, Rubber Chem. Technol. **45**, 467 (1972)
- 58 D. R. Campbell, W. C. Warner, Rubber Chem. Technol. **42**, 1 (1969)
- 59 D. S. Campbell, J. Appl. Polym. Sci. **14**, 1409 (1970)
- 60 D. S. Campbell, J. Appl. Polym. Sci. **15**, 2661 (1971)
- 61 M. Porter, Kap. 3, in "Organic Chemistry of Sulfur", S. Oae (Ed.), Plenum Press, New York (1977)
- 62 M. Feldshtein, P. Orlovsky, B. Dogadkin, Rubber Chem. Technol. **32**, 164 (1959)
- 63 R. H. Campbell, R. W. Wise, Rubber Chem. Technol. **37**, 650 (1964)
- 64 T. D. Skinner, Rubber Chem. Technol. **45**, 182 (1972)
- 65 L. Bateman, C. G. Moore, M. Porter, J. Chem. Soc., 2866 (1958)
- 66 A. Y. Coran, Rubber Chem. Technol. **68**, 351 (1995)
- 67 M. M. Coleman, J. R. Shelton, J. L. Koenig, Rubber Chem. Technol. **46**, 938 (1973)
- 68 M. M. Coleman, J. R. Shelton, J. L. Koenig, Rubber Chem. Technol. **46**, 957 (1973)
- 69 M. M. Coleman, J. R. Shelton, J. L. Koenig, IEC Prod. Res. Dev. **13**, 154 (1974)
- 70 A. Y. Coran, Rubber Chem. Technol. **37**, 679 (1964)
- 71 A. Y. Coran, Rubber Chem. Technol. **38**, 1 (1965)
- 72 M. R. Krejsa, J. L. Koenig, Rubber Chem. Technol. **66**, 376 (1993)
- 73 L. Bateman, C. G. Moore, M. Porter, B. Saville, Kap. 15, S 449, in "The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances", L. Bateman (Ed.), Maclaren, London (1963)
- 74 A. V. Chapman, M. Porter, Kap. 12, S 511, in "Natural Rubber Science and Technology", A. D. Roberts (Ed.), Oxford University Press, Oxford (1988)
- 75 B. Milligan, Rubber Chem. Technol. **39**, 1115 (1966)
- 76 R. S. Kapur, J. L. Koenig, J. R. Shelton, Rubber Chem. Technol. **46**, 957 (1973)

-
- 77 R. Frenkel, V. Duchacek, J. Polym. Sci., Polym. Chem. **20**, 3005 (1982)
- 78 C. G. Moore, S. 167, in "Proceedings of the NRPRA Jubilee Conference 1964", L. Mullins (Ed.), Elsevier, London (1965)
- 79 L. Bateman, R. W Glazebrook, C. G. Moore, J. Appl. Polym. Sci. **1**, 257 (1959)
- 80 E. H. Farmer, J. F. Ford, J. A. Lyons, J. Appl. Chem. Lond. **4**, 554 (1954)
- 81 N. J. Morrison, Rubber Chem. Technol. **57**, 97 (1984)
- 82 S. P. Manik, S. Banerjee, Rubber Chem. Technol. **42**, 744 (1969)
- 83 S. P. Manik, S. Banerjee, Rubber Chem. Technol. **43**, 1294 (1970)
- 84 S. P. Manik, S. Banerjee, Rubber Chem. Technol. **43**, 1311 (1970)
- 85 A. Y. Coran, Rubber Chem. Technol. **37**, 689 (1964)
- 86 R. Russell, D. A. Smith, G. N. Welding, Rubber Chem. Technol. **36**, 451 (1963)
- 87 G. M. C. Higgins, B. Saville, J. Chem. Soc., 2812 (1963)
- 88 K. Lautenschläger, Rubber Chem. Technol. **52**, 213 (1979)
- 89 N. J. Morrison, Rubber Chem. Technol. **57**, 86 (1984)
- 90 M. M. Coleman, J. R. Shelton, J. L. Koenig, Rubber Chem. Technol. **45**, 173 (1972)
- 91 J. L. Koenig, M. M. Coleman, J. R. Shelton, P. H. Starmar, Rubber Chem. Technol. **44**, 71 (1971)
- 92 J. R. Shelton, J. L. Koenig, M. M. Coleman, Rubber Chem. Technol. **44**, 904 (1971)
- 93 A. M. Zaper, J. L. Koenig, Macromol. Chem. **189**, 1239 (1988)
- 94 M. Andreis, J. Liu, J. L. Koenig, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. **27**, 1389 (1989)
- 95 R. A. Komoroski, J. P. Shockcor, E. C. Gregg, J. L. Savoca, Rubber Chem. Technol. **59**, 328 (1986)
- 96 R. C. Hirst, paper No. 69, ACS Meeting, Rubber Division, Detroit, MI, 8. - 12. Oktober (1991)

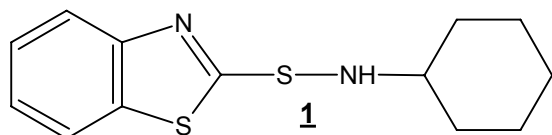
-
- 97 A. M. Zaper, J. L. Koenig, Rubber Chem. Technol. **60**, 278 (1988)
- 98 W. Gronski, H. Hasenhindl, B. Freund, S. Wolff, Kautschuk Gummi Kunstst. **43**, 119 (1991)
- 99 W. Gronski, U. Hoffmann, G. Simon, A. Wutzler, E. Straube, Rubber Chem. Technol. **65**, 63 (1992)
- 100 M. R. Krejsa, J. L. Koenig, Rubber Chem. Technol. **65**, 427 (1992)
- 101 M. R. Krejsa, J. L. Koenig, Rubber Chem. Technol. **66**, 73 (1993)
- 102 D. S. Campbell, A. V. Chapman, P. S. Farley, J. Nat. Rubb. Res. **9**, Nr. 3, 155 (1994)
- 103 M. A. Seamus, Rubber & Plastics News **29**, Nr. 25, 23 (2000)
- 104 M. Porter, S. 267 in "Perspectives in the organic chemistry of sulphur", B. Zwanenberg, A. J. H. Klunder (Eds.), Elsevier Science, Amsterdam (1987)
- 105 L. A. Shumanov, V. D. Yulovskaya, G. A. Niazashvili, I. A. Tutorsky, Int. Polym. Sci. Technol. **3**, T44 (1976)
- 106 D. D. Parker, J. L. Koenig, J. Appl. Polym. Sci. **70**, 1371 (1998)
- 107 Z. Hrnjak-Murgic, J. Jelencic, Macromol. Mater. Eng., Nr. 283, 21 (2000)
- 108 D. S. Campbell, J. Appl. Polym. Sci. **13**, 1013 (1969)
- 109 J. J. Shipman, M. A. Golub, J. Polym. Sci. **58**, 1063 (1962)
- 110 B. A. Dogadkin, N. N. Pavlov, Rubber Chem. Technol. **36**, 262 (1963)
- 111 I. A. Tutorsky, L. A. Shumanov, B. A. Dogadkin, Polymer **9**, 413 (1968)
- 112 A. M. Zaper, J. L. Koenig, Rubber Chem. Technol. **60**, 252 (1987)
- 113 A. M. Zaper, J. L. Koenig, Rubber Chem. Technol. **60**, 278 (1987)
- 114 J. Hahn, M. Runk, M. Schollmeyer, U. Theimer, E. Walter, Kautschuk Gummi Kunstst. **51**, 206 (1998)
- 115 J. Hahn, M. Runk, M. Schollmeyer, N. Schmidt, DIK-Fortbildungsseminar: Vulkanisation, Prozeß – Technik – Wirkung, 13.10.2000, Hannover
- 116 C. H. Chen, J. L. Koenig, J. R. Shelton, E. A. Collins, Rubber Chem. Technol. **54**, 734 (1981)

- 117 C. H. Chen, J. L. Koenig, J. R. Shelton, E. A. Collins, Rubber Chem. Technol. **55**, 103 (1982)
- 118 C. H. Chen, E. A. Collins, J. R. Shelton, J. L. Koenig, Rubber Chem. Technol. **55**, 1221 (1982)
- 119 J. M. Sloan, M. J. Magliochetti, W. X. Zukas, Rubber Chem. Technol. **59**, 800 (1986)
- 120 R. M. Russel, T. D. Skinner, A. A. Watson, Rubber Age **99** (12), 69 (1967)
- 121 T. D. Skinner, A. A. Watson, Rubber Age **99** (11), 76 (1967)
- 122 Detectors for Liquid Chromatography, E. S. Yeung, John Wiley&Sons, London (1986)
- 123 Operator's Manual, LCQ, ThermoQuest
- 124 R. Schubert, DIK-Workshop: Elastomeranalytik – Moderne Methoden, Möglichkeiten und Grenzen, 19./20.11.1998, Hannover
- 125 P. J. Flory, J. Rehner Jr., J. Chem. Phys. **11**, 512 (1943)
- 126 R. H. Schuster, H. M. Issel, V. Peterseim, Kautschuk Gummi Kunstst. **50**, 890 (1997)
- 127 P. J. Flory, J. Chem. Phys. **9**, 660 (1941)
- 128 M. Huggins, J. Phys. Chem. **46**, 151 (1942)
- 129 F. T. Wall, J. Chem. Phys. **11**, 527 (1943)
- 130 J. J. Hermans, Trans. Faraday Soc. **43**, 591 (1947)
- 131 P. J. Flory, J. Chem. Phys. **17**, 223 (1949)
- 132 P. J. Flory, J. Rehner Jr., J. Chem. Soc. **11**, 521 (1943)
- 133 L. Rosengarten, Diplomarbeit, Universität Hannover (1993)
- 134 J. Bühring, Dissertation, Universität Hannover (1996)
- 135 W. Kuhn, Koll. Z. **68**, 2 (1934)
- 136 W. Kuhn, Koll. Z. **76**, 258 (1936)
- 137 M. Mooney, J. Appl. Phys. **11**, 582 (1940)
- 138 R. S. Rivlin, Phil. Trans. Roy. Sci. A **241**, 379 (1948)
- 139 S. Cervený, A. J. Marzocca, J. Appl. Polym. Sci. **74**, 2747 (1999)

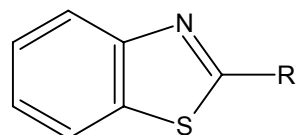
- 140 B. Saville, A. A. Watson, *Rubber Chem. Technol* **40**, 100 (1967)
- 141 S. Chakravarty, P. K. Chatterjee, A. K. Sircar, *J. Appl. Polym. Sci.* **9**, 1395 (1965)
- 142 R. T. Armstrong, J. R. Little, K. W. Doak, *Ind. Eng. Chem.* **36**, 628 (1944)
- 143 B. A. Dogadkin, Z. N. Tarasova, *Rubber Chem. Technol.* **27**, 883 (1954)
- 144 M. L. Selker, A. R. Kemp, *Ind. Eng. Chem.* **36**, 20 (1944)
- 145 R. F. Naylor, *J. Chem. Soc.*, 2749 (1949)
- 146 C. G. Moore, B. R Trego, *Tetrahedron* **19**, 1251 (1963)
- 147 C. G. Moore, B. R Trego, *Tetrahedron* **18**, 205 (1962)
- 148 C. G. Moore, B. R Trego, *J. Appl. Polym. Sci.* **5**, 299 (1961)
- 149 C. G. Moore, M. Porter, *Rubber Chem. Technol.* **36**, 547 (1963)
- 150 J. Lal, J. E. McGrath, *Rubber Chem. Technol.* **36**, 248 (1963)
- 151 J. Lal, J. E. McGrath, *Rubber Chem. Technol.* **36**, 1159 (1963)
- 152 E. Walter, Workshop: Structure and Reactivity of Cross-Links, 19.03.1998, Leiden (Niederlande)
- 153 J. Zietlow, Dissertation, Universität Hannover (1993)
- 154 H. Linde, Dissertation, Universität Hannover (1990)
- 155 H. Schmidt, Dissertation in Vorbereitung

Molekülverzeichnis

Sofern die allgemein üblichen Bezeichnungen (unten) von den systematischen Substanznamen (oben) abweichen, sind diese angegeben.

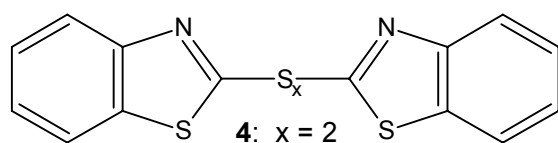


1
2-[(Cyclohexylamino)thio]-1,3-benzothiazol
N-(Cyclohexyl)-2-benzothiazolsulfenamid



2: R = -SH
1,3-Benzothiazol-2-thiol
2-Mercaptobenzothiazol

3: R = -H
1,3-Benzothiazol
Benzothiazol



4: x = 2
2-(1,3-Benzothiazol-2-ylidithio)-1,3-benzothiazol
2,2'-Dibenzothiazyl-disulfid

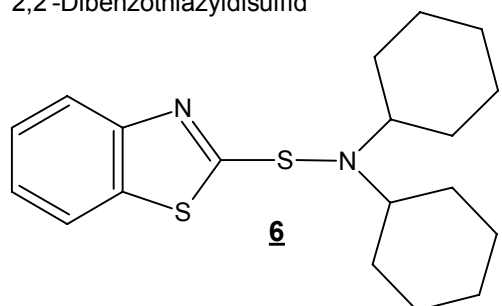
9: x = 3-9

13: x = 1

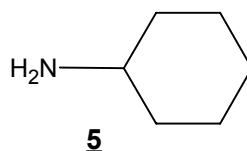
14: x = 3

15: x = 4

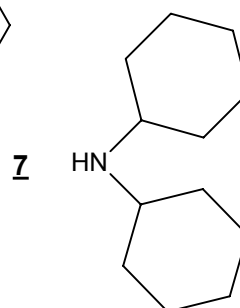
Nomenklatur entsprechend **4**



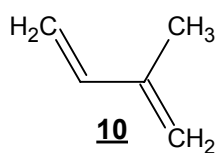
6
2-[(Dicyclohexylamino)thio]-1,3-benzothiazol
N,N-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid



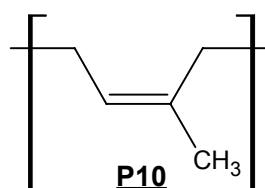
5



7

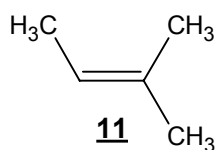


10

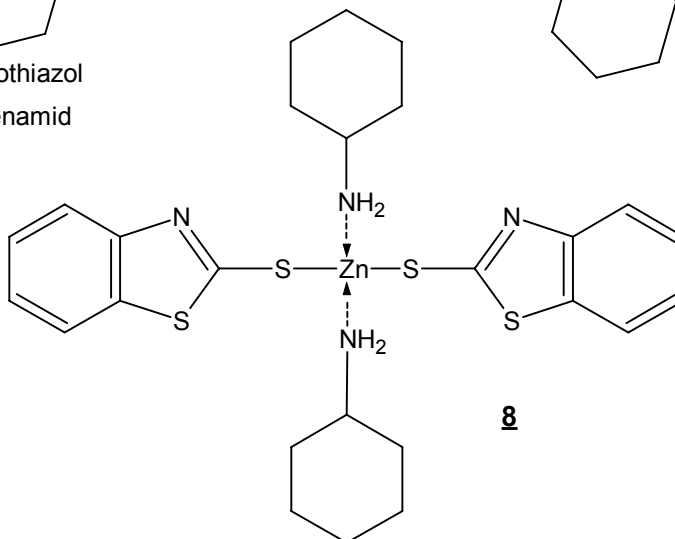


P10

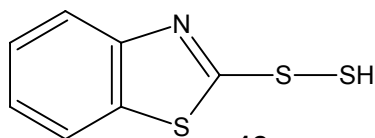
cis-1,4-Poly(isopren)
Naturkautschuk



11



8



12

1,3-Benzothiazol-2-yl-hydrogendisulfid
2-Benzothiazylhydrogendisulfid

Abkürzungsverzeichnis

2-D	zweidimensional
A	Amplitude
APCI	Ionisierungsart der LC-MS (<u>A</u> tmospheric <u>P</u> ressure <u>C</u> hemical <u>I</u> onisation)
bzw.	beziehungsweise
χ	Wechselwirkungsparameter
CBS	N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid
chem	chemisch
CV	conventional-vulcanisation-system, konventionelles Beschleuniger-Schwefel Verhältnis
DCBS	N,N-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid
δ	chemische Verschiebung bei der Kernresonanzspektroskopie
d. h.	das heißt
DSC	Diferentielle Leistungskalorimetrie
E	Efficiency Parameter
engl.	englisch
ESI	Ionisierungsart der LC-MS (<u>E</u> lectrospray <u>I</u> onisation)
et al.	und andere
EV	efficient-vulcanisation-system, effizientes Beschleuniger-Schwefel Verhältnis
f	Funktionalität eines Netzknotens
Φ	Polymervolumenbruch
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GP	Gelpunkt
h	Stunden
HPLC	Hochdruckflüssigchromatographie
HPLC-MS	Hochdruckflüssigchromatographie-Massenspektrometrie
IR	Infrarot
L	Liter
λ	Dehnung
λ	Wellenlänge
LC	Flüssigchromatographie
m	Masse
m	Meter
MBS	N-Morpholino-2-benzothiazolsulfenamid
MBT	2-Mercaptobenzothiazol
MBTS	2,2'-Dibenzothiazolyldisulfid

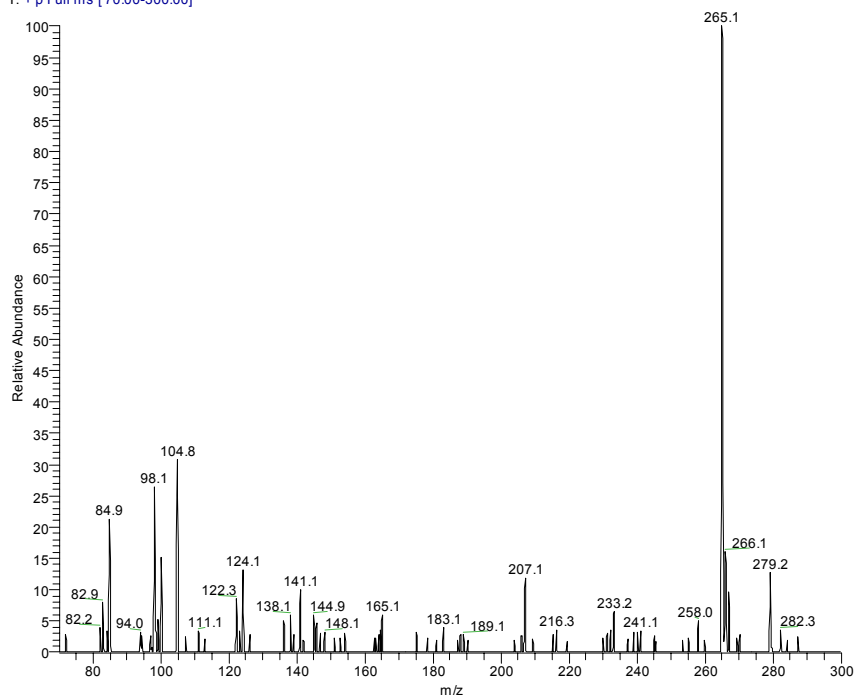
min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
v_e	Vernetzungsdichte
NMR	Kernresonanz
NR	Naturkautschuk
phr	Gewichtsanteile bezogen auf die Masse eingesetzten Kautschuk, (parts per hundred rubber)
phys	physikalisch
ppm	parts per million
R	Gaskonstante
RP-HPLC	Reversed Phase Hochdruckflüssigchromatographie
ρ	Dichte
s.	siehe
σ	Spannung
Sdp	Siedepunkt
semi-EV	semi-efficient-vulcanisation-system, semi-effizientes Beschleuniger-Schwefel Verhältnis
SEV	semi-efficient-vulcanisation-system, semi-effizientes Beschleuniger-Schwefel Verhältnis
t	Zeit
T	Temperatur
tert.	tertiär
TPP	Triphenylphosphin
t_R	Retentionszeit
UV	Ultraviolett
V	Volumen
vgl.	vergleiche
XLD	Netzbogendichte
XLS	Netzbogenstruktur
z. B.	zum Beispiel
ZMBT ₂ CHA	Zink-bis-2-mercaptobenzothiazol-cyclohexylamin-Komplex

Anhang

Referenzspektren Massenspektrometrie:

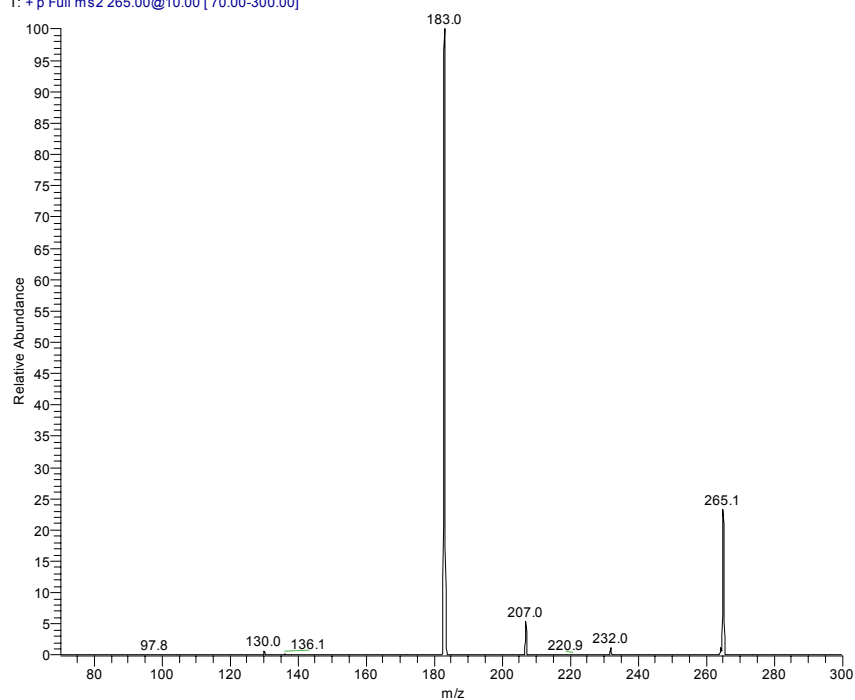
N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid 1:

cbs_991021143655 #1 RT: 0.01 AV: 1 NL: 1.52E5
T: +p Full ms [70.00-300.00]



MS-Spektrum des N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid 1.

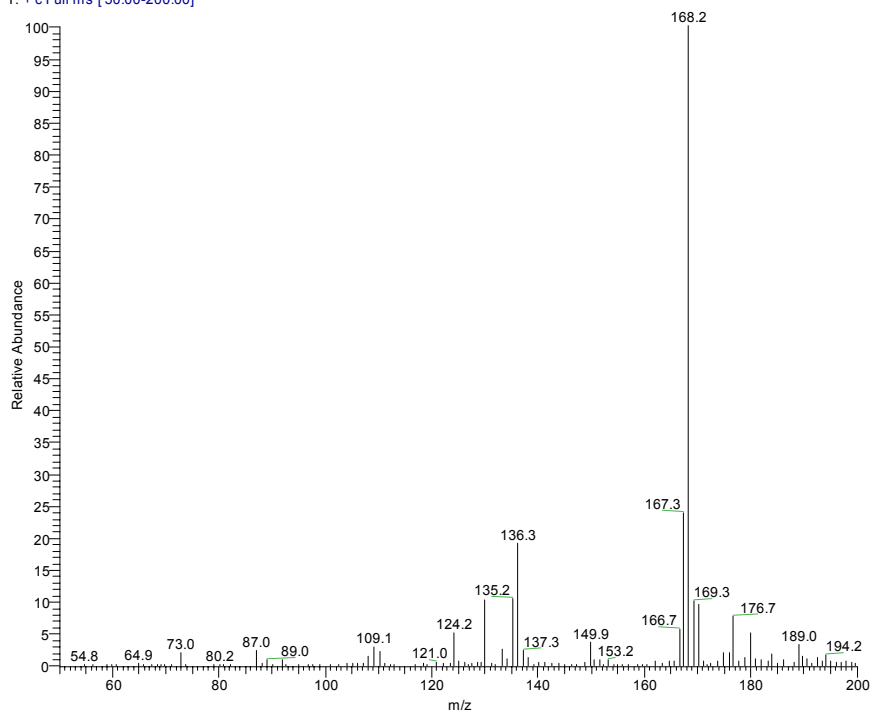
CBS_991021140754 #1 RT: 0.02 AV: 1 NL: 5.24E4
T: +p Full ms2 265.00@10.00 [70.00-300.00]



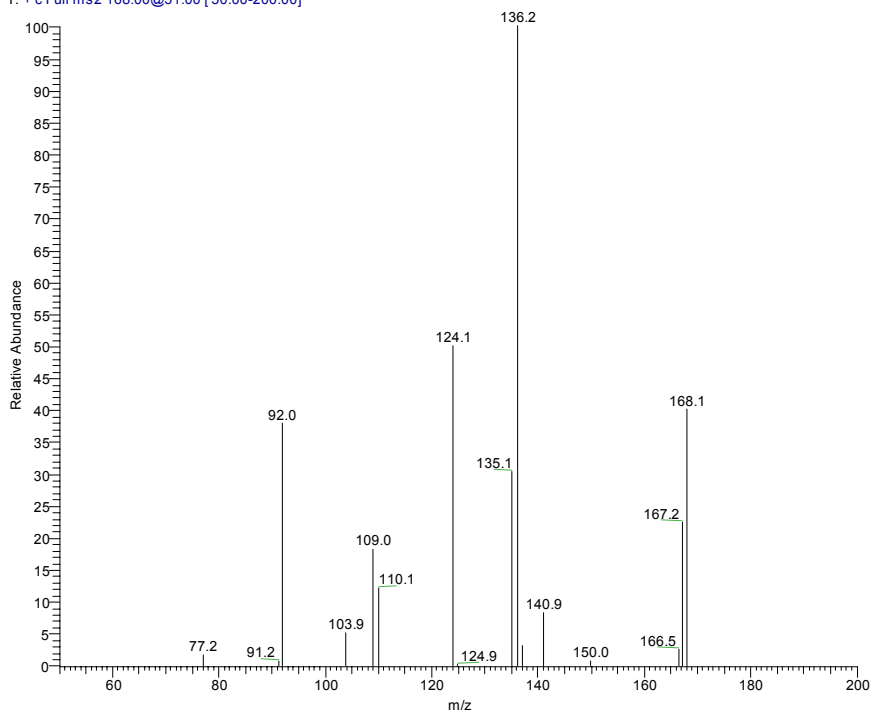
MS/MS-Spektrum des N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid 1.

2-Mercaptobenzothiazol 2:

Mbt#12 RT: 0.11 AV: 1 NL: 1.90E7
T: + c Full ms [50.00-200.00]

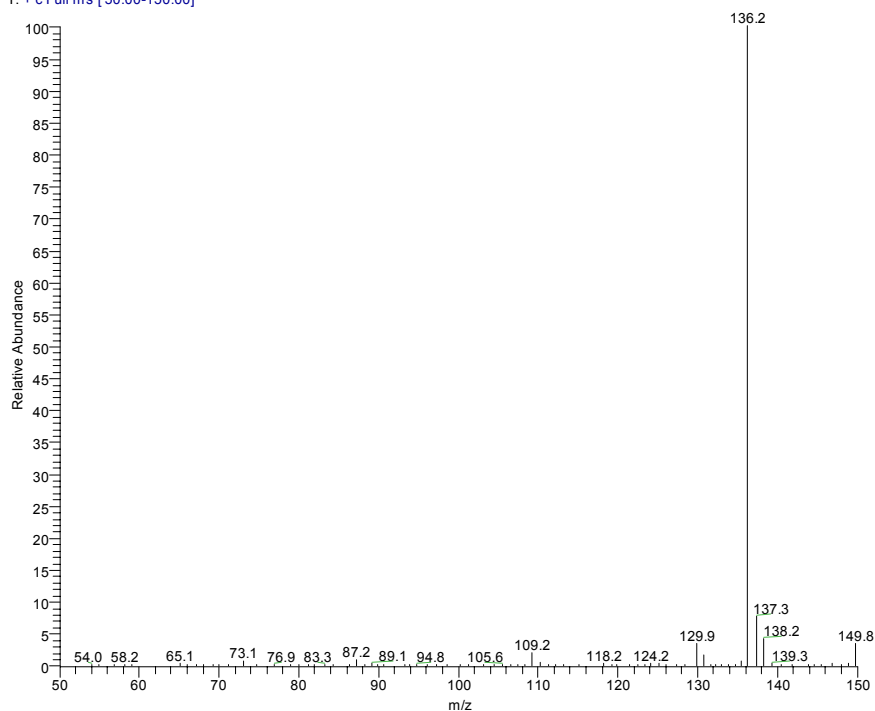
**MS-Spektrum des 2-Mercaptobenzothiazols 2.**

MBT ms2 #10 RT: 0.19 AV: 1 NL: 1.56E5
T: + c Full ms2 168.00@31.00 [50.00-200.00]

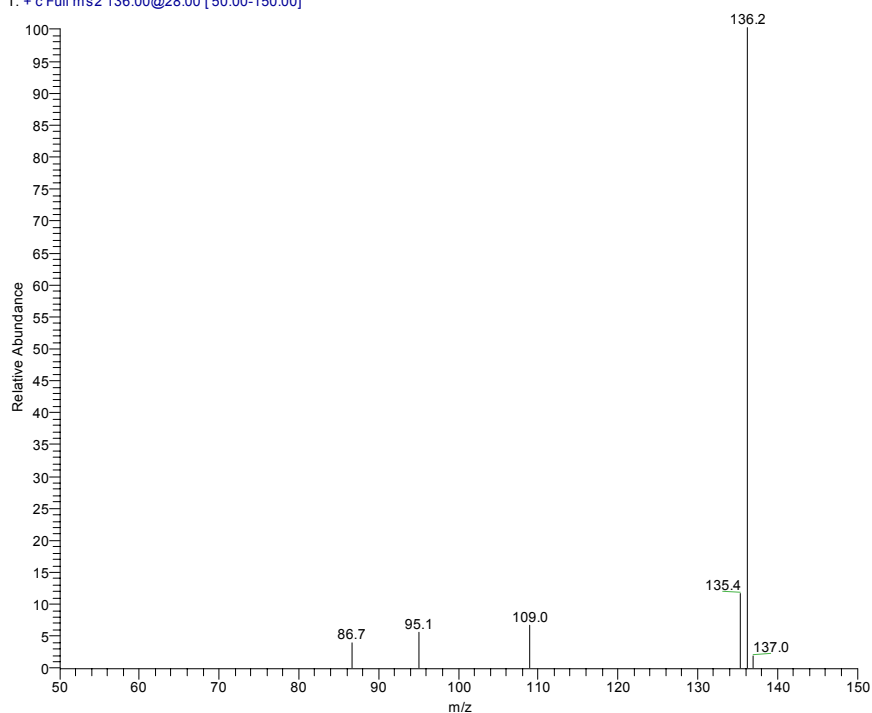
**MS/MS-Spektrum des 2-Mercaptobenzothiazols 2.**

Benzothiazol 3:

Bt #3 RT: 0.03 AV: 1 NL: 6.26E7
T: + c Full ms [50.00-150.00]

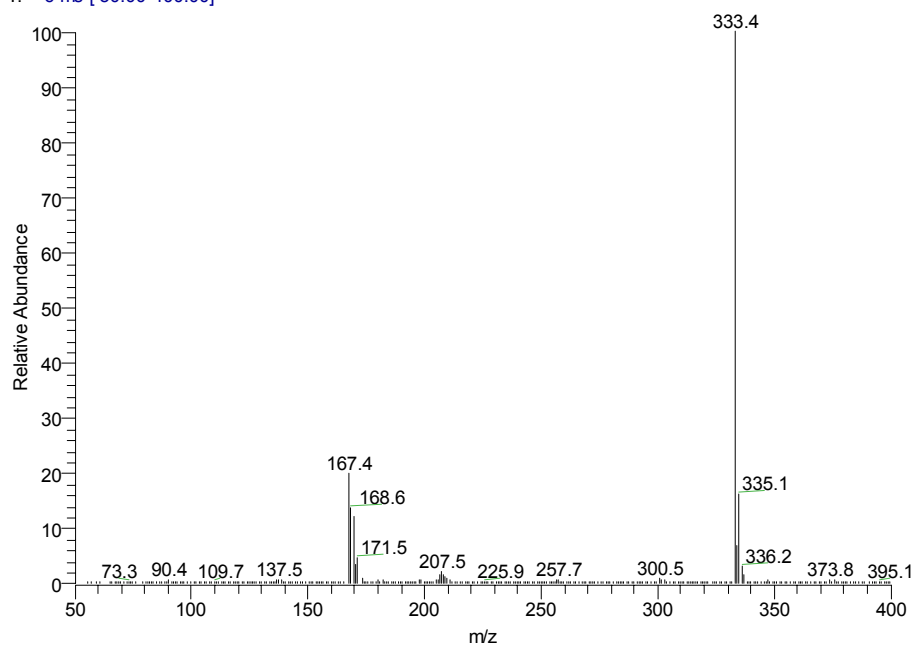
**MS-Spektrum des Benzothiazols 3.**

BT ms2 #7 RT: 0.14 AV: 1 NL: 6.59E4
T: + c Full ms2 136.00@28.00 [50.00-150.00]

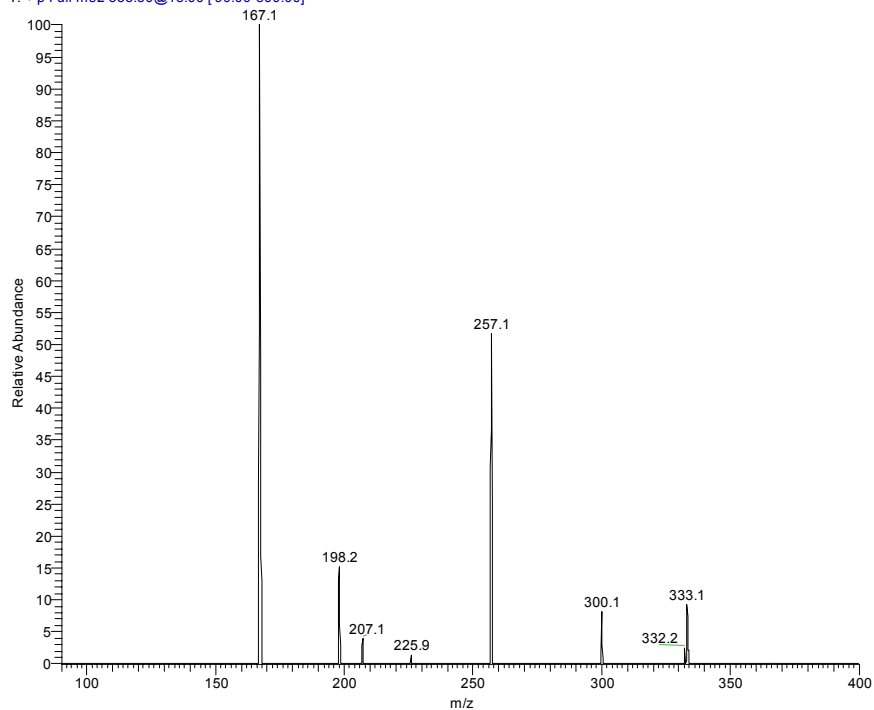
**MS/MS-Spektrum des Benzothiazols 3.**

2,2'-Dibenzothiazylidisulfid 4:

Mbts #1 RT: 0.01 AV: 1 NL: 2.42E8
T: + c ms [50.00-400.00]

**MS-Spektrum des 2,2'-Dibenzothiazylidisulfids 4.**

MBTS_991015134653 #1 RT: 0.03 AV: 1 NL: 3.21E4
T: + p Full ms2 333.30@18.00 [90.00-800.00]

**MS/MS-Spektrum des 2,2'-Dibenzothiazylidisulfids 4.**

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name	Anke Mosch, geb. Rienecker
Anschrift	Celler Str. 12 31552 Rodenberg
Telefon	05723/989273
Geburtsdatum/-ort	23.05.1970, Hannover
Familienstand	verheiratet

Schulbildung:

1976 - 1980	Grundschule Rodenberg
1980 - 1982	Orientierungsstufe Rodenberg
1982 - 1989	Gymnasium Bad Nenndorf
	Abschluss: Abitur

Studium:

10/1989	Erstimmatrikulation im Fach Chemie der Universität Hannover
11/1996	Chemie Hauptdiplom
bis 06/1997	Diplomarbeit bei Prof. Dr. M. L. Hallensleben am Institut für Makromolekulare Chemie: "Elektronenarme oder elektronenreiche Polyarylene – Neue Wege und neue Polymere"

Promotion:

01/1998 – 12/2001	Promotion am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e. V. unter Betreuung von Prof. Dr. M. L. Hallensleben: "Untersuchung der beschleunigten Schwefelvernetzung von Poly- (isopren) – Reaktionsprodukte der Vulkanisation mit Sulfenamiden –"
-------------------	---

Berufliche Tätigkeit:

10/1997 – 12/2001	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Deutschen Institut für Kautschuk- technologie e. V.
seit 01/2002	Materialentwicklerin ContiTech Schlauch GmbH, Northeim